

ترمودینامیک تصادفی

علی نجفی

چکیده

یک سامانهٔ مزوسکوپیک دور از تعادل که در تماس با یک منبع گرمایی است، چگونه از قوانین ترمودینامیک تبعیت می‌کند؟ ترمودینامیک تصادفی با بازتعریف کمیاتی مانند کار، گرما و آنتروپی به سوال بالا پاسخ می‌دهد. خواهیم دید که قانون اول ترمودینامیک در اینگونه سامانه‌ها همواره صادق است ولی قانون دوم، بصورت میانگین برقرار است. در این سامانه‌ها می‌توان در مورد احتمال مشاهده فرآیندهایی که با افزایش یا کاهش آنتروپی همراه‌اند، صحبت کرد. در یک سامانهٔ ترمودینامیکی دور از تعادل که در حالت پایاست، نرخ تولید آنتروپی از مهم‌ترین کمیات است. نشان داده می‌شود آنتروپی چگونه با بازگشت ناپذیری مسیرهای حرکت سامانه‌ی مزوسکوپیک در ارتباط است. همچنین نشان داده می‌شود، نرخ تولید آنتروپی و شدت نسبی افت‌وخیزهای جریان در یک رابطهٔ عدم قطعیت ترمودینامیکی صدق می‌کنند. برای به دست آوردن جریان‌های دقیق‌تر باید آنتروپی بیشتری تولید کرد.

یک ذرهٔ کلوییدی، یک درشت‌مولکول زیستی، یک آنزیم پروتئینی، یک موتور مولکولی زیستی مانند داینین یا کاینسین و دیگر مثال‌های مشابه که در محیط آبی غوطه‌ور و تحت اثر نیروهای خارجی‌اند، متداول‌ترین مثال‌ها از سامانه‌های مزوسکوپی‌اند. این ذرات تحت اثر ضربات مولکول‌های آب حرکات افت‌وخیزی انجام می‌دهند. هرچند ترمودینامیک تصادفی، مختص این گونه سامانه‌های نیست، ولی با معرفی و بررسی عمیق‌تر پدیده براونی، اصول ترمودینامیک تصادفی را در مورد اینگونه سامانه‌ها می‌آزماییم. به همین دلیل این نوشته با مرور مفصلی از پدیدهٔ براونی آغاز می‌شود. پس از فراهم آوردن مقدمات ریاضی به موضوع ترمودینامیک پرداخته می‌شود. مشاهده و بررسی حرکت براونی یا جست‌وخیزهای دائمی ذرات کلوییدی غوطه‌ور در آب، از نظر تاریخی به مشاهدات رابرت براون بازمی‌گردد. این مشاهدات زمینه‌ساز کشف ساختار ریزمقیاس ماده شدند. سه رهیافت برای بررسی حرکت براونی وجود دارد: رهیافت معادلهٔ تصادفی لانژون، رهیافت معادله‌های تعینی فوکر-پلانک و اسمولکوفسکی و رهیافت انتگرال مسیر. این هر سه رهیافت با هم معادل هستند و با هر کدام از آن‌ها می‌توان اطلاعات کاملی از حرکت براونی به‌دست آورد. در این نوشته با مرور حرکت براونی به هر سه رهیافت ریاضی مختلفی که اشاره شد خواهیم پرداخت و به ترمودینامیک تصادفی، که قوانین ترمودینامیک را برای ذرهٔ براونی می‌آزماید، خواهیم پرداخت.

فراتر از حرکت براونی و سامانه‌های مارکوفی، اصول عمومی ترمودینامیک تصادفی برای هر سامانهٔ مزوسکوپیک برقرارند. فقط باید در مورد هر سامانه‌ای متناسب با آن برخی جزئیات با ملاحظات بیشتری تعریف شوند. سامانه‌های دور از تعادل با نویز دلخواه غیر سفید که قضیهٔ افت‌وخیز اتلاف در آنها نقض می‌شود از محدودهٔ صحت ترمودینامیک تصادفی دورند. همچنین در سامانه‌های کوانتومی، اثرهای کوانتومی نظیر همدوسی، باعث انحراف از روابط عدم قطعیت ترمودینامیکی می‌شوند. **در حال تکمیل**

فهرست مطالب

۳	۱	مقدمه‌ای بر حرکت براونی
۴	۲	آنچه در حرکت براونی اندازه‌گیری می‌شود
۶	۳	تفسیر ماکروسکوپیک پخش
۸	۱.۳	ایده اصلی اینشتن
۹	۴	توصیف میکروسکوپیک: معادله لانژون
۱۱	۱.۴	حل معادله لانژون
۱۳	۲.۴	حل معادله لانژون - تبدیل فوریه
۱۵	۳.۴	حرکت براونی در تله نوری
۱۶	۴.۴	حرکت براونی: چند مثال دیگر
۱۸	۵.۴	افت وخیز بار در مدار الکتریکی، نویز نایکوئیست
۱۹	۶.۴	حرکت براونی در شارۀ ویسکوالاستیک *
۲۱	۷.۴	رئولوژی شاره‌های ویسکوالاستیک *
۲۲	۸.۴	دینامیک تصادفی: گسسته‌سازی
۲۴	۹.۴	برخی جزئیات مربوط به گسسته‌سازی *
۲۸	۱۰.۴	لم ایتو *
۳۰	۵	معادله‌های کرامرز، فوکر-پلانک، اسمولکوفسکی
۳۰	۱.۵	کرامرز
۳۲	۲.۵	فوکر-پلانک
۳۳	۳.۵	اسمولکوفسکی
۳۵	۶	معادله اسمولکوفسکی: لم ایتو
۳۷	۷	حرکت براونی: نمایش انتگرال مسیر
۳۷	۱.۷	مارکوفی بودن حرکت
۳۸	۲.۷	کنش انزاگر-ماکلوپ
۴۱	۸	تقارن وارونی زمان
۴۳	۱.۸	برگشت‌پذیری ترمودینامیکی
۴۴	۲.۸	وارونی زمان و معادله لانژون
۴۵	۹	مروری بر ترمودینامیک متداول
۴۶	۱۰	سامانه مزوسکوپیک: فرآیند ترمودینامیکی

۴۸	۱۱ ترمودینامیک تصادفی
۴۸	۱.۱۱ کار و گرما: قانون اول
۴۹	۲.۱۱ آنتروپی
۵۱	۳.۱۱ قانون دوم
۵۲	۴.۱۱ میانگین نرخ تولید آنتروپی: نمایش انتگرال مسیر
۵۳	۵.۱۱ قضایای افت وخیز انتگرالی و افت وخیز تفصیلی
۵۵	۶.۱۱ اثبات قضیه افت وخیز تفصیلی انتگرالی
۵۶	۱۲ روابط یارژینسکی و کروکز
۵۷	۱۳ آزمایش کشیدن RNA
۵۹	۱۴ سامانه با حالت‌های گسسته
۶۰	۱.۱۴ مسیرهای تصادفی
۶۲	۲.۱۴ کار، گرما
۶۴	۳.۱۴ آنتروپی
۶۶	۱۵ عدم قطعیت ترمودینامیکی
۶۸	۱۶ مدل بدو-بچرخ
۶۹	۱۷ ترمودینامیک تصادفی: رهیافت هامیلتونی
۷۰	۱.۱۷ مسیرهای فضای فاز، وارونی زمانی و قضیه لیوویل
۷۱	۲.۱۷ تولید آنتروپی و قضیه افت وخیز انتگرالی
۷۴	۱۸ ضمیمه‌ها
۷۴	۱.۱۸ تبدیل فوریه گسسته
۷۵	۲.۱۸ محاسبه برخی انتگرال‌ها
۷۷	۳.۱۸ تبدیل فوریه تابع علی

۱ مقدمه‌ای بر حرکت براونی

مشاهدات تجربی رابرت براون، گیاه‌شناس اسکاتلندی، در سال‌های ۱۸۲۷ میلادی نشان می‌داد که ذرات بسیار ریز، مثلاً گرده‌های گیاهان، وقتی روی آب غوطه‌ور می‌شوند، حرکات تصادفی دارند. براون برای مشاهده این حرکت‌ها از میکروسکوپ استفاده می‌کرد. این حرکات که به صورت جست‌وخیزهای تصادفی در راستاهای مختلف صورت می‌گیرد، آن‌چنان است که باعث پخش شدن ذرات روی آب می‌شد. منظور از پخش این است که اگر در ابتدا مقداری از این دانه‌ها را در مرکز میدان دید میکروسکوپ قرار دهیم، به مرور و با گذشت زمان ذرات در راستاهای مختلف از مرکز دور می‌شوند. منشأ این حرکات برای سال‌های متمادی مورد مناقشه بود. ابتدا تصور می‌شد این ذرات ممکن است زنده باشند و حرکات مشاهده‌شده ناشی از فعالیت حیاتی آن‌ها باشد.

یا تصور می‌شد حرکت‌های همرفتی آب باعث این جست‌وخیزها می‌شوند. نمونه‌هایی درون شیشه‌هایی برای یک سال نگهداری شد ولی گذر زمان تغییری ایجاد نکرد. نمونه‌های مختلفی استفاده شد، معلوم شد که ذرات کوچک از هر جنسی این حرکات تصادفی را نشان می‌دهند. در نتیجه فرضیه زنده بودن رد شد. با مشاهدات بیشتر معلوم شد که حرکت جست‌وخیزی دو ذره نزدیک به هم از یکدیگر مستقل است. در نتیجه فرضیه حرکت همرفتی نیز رد شد. اکنون می‌دانیم که اتفاقی مشابه برای مولکول‌های عطر می‌افتد وقتی که بوی عطر در فضا پخش می‌شود.

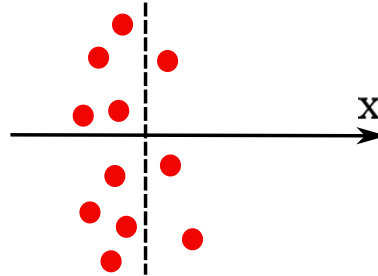
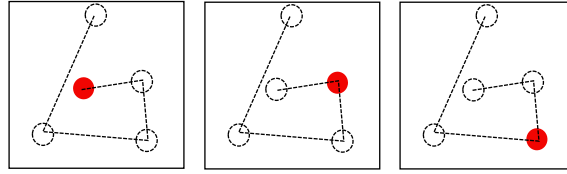
امروزه با در دست داشتن دوربین‌های تصویربرداری با سرعت‌های بسیار بالا، مثلاً چند هزار فریم در ثانیه، می‌توانیم حرکت براونی را با دقت بسیار بالایی مشاهده کنیم. گزارش دقیق‌تر نتیجه مشاهدات به این صورت است که در هر فریم تصویربرداری شده ذره در مکانی است که نسبت به مکانش در فریم قبلی یک پرش کوچک دارد. به شکل ۱- بالا نگاه کنید. این پرش‌ها یا جست‌وخیزهای متوالی ذره، چیزی است که با هر سرعت تصویربرداری (از مشاهدات مثلاً ۱ فریم بر ثانیه براون تا مشاهدات پرسرعت امروزی) قابل مشاهده است. آیا تفاوتی بین نتایج مشاهداتی که با سرعت‌های متفاوت اندازه‌گیری شده، وجود دارد؟ درست است که میزان عددی جهش‌ها در فریم‌های متوالی وقتی با سرعت‌های متفاوت اندازه‌گیری می‌شود وجود دارد ولی از لحاظ آماری همه نتایج به صورت یکسان رفتار می‌کنند. در واقع دیده می‌شود که ضریب پخش، که بعداً تعریف می‌شود، مستقل از سرعت تصویربرداری است. به این صورت پدیده پخش یک پدیده بدون مقیاس زمانی است و گفته می‌شود که این پدیده مستقل از مقیاس زمانی است.

در سال‌های حدود ۱۸۷۰ میلادی، نظریه جنبشی گازها توسط ماکسول، بولتزمن و کلاسیوس توسعه داده می‌شد. فرض ایشان این بود که گازها ساختار دانه‌ای (مولکولی) دارند و این مولکول‌ها در حرکت‌های پیوسته و برخورد با یکدیگرند. البته هنوز این مولکول‌ها به صورت مستقیم مشاهده نشده بودند. به مرور این ایده که مایعات هم ساختار دانه‌ای دارند شکل می‌گرفت. ایده این بود که ممکن است ضربات تصادفی ناشی از دانه‌های تشکیل دهنده آب، باعث جست‌وخیز گردد غوطه‌ور شود.

در واقع اینشتن اولین فردی بود که در سال ۱۹۰۵ با فرض ساختار دانه‌ای برای مایعات، توانست موضوع حرکت براونی را توصیف کند. در همان سال‌ها و کم‌وبیش مصادف با اینشتن، اسمولکوفسکی هم به صورت مستقل حرکت براونی را توصیف کرد. موفقیت ایده اصلی اینشتن این بود که برای اولین بار وجود ساختار دانه‌ای (مولکولی) مایعات اثبات می‌شود. نظریه ریاضی اینشتن به صورت غیرمستقیم وجود ساختار دانه‌ای را اثبات می‌کند.

۲ آنچه در حرکت براونی اندازه‌گیری می‌شود

در آزمایش براون، مسافت و زمان پخش شدن قابل مشاهده و اندازه‌گیری است. زمان متوسط لازم برای اینکه ذره براونی برای اولین بار در نقطه‌ای با فاصله Δx از مکان اولیه دیده شود را با T نشان می‌دهیم. این زمان را زمان اولین گذر به فاصله Δx می‌نامیم. این سؤال را طور دیگری هم می‌توانیم بپرسیم. بعد از گذشت زمان T ، ذره براونی به دورترین نقطه‌ای که می‌تواند سر بزند، به طور متوسط چقدر از نقطه شروع فاصله دارد؟ توجه کنید که برای اندازه‌گیری متوسط زمان یا متوسط فاصله پخش شده، از مشاهدات مربوط به تعداد زیادی ذره استفاده می‌کنیم. آزمایش نشان می‌دهد که رابطه خطی ساده‌ای بین توان دوم مسافت و زمان پخش شدن به صورت $(\Delta x)^2 = 2DT$ برقرار است. به ثابت تناسب D در رابطه بالا، ثابت پخش گفته می‌شود. توجه کنید که در بحث بالا تنها در مورد مؤلفه x مکان بحث کرده‌ایم. همین بحث در مورد مؤلفه y هم قابل بررسی



شکل ۱: بالا: مکان ذره براونی در ۳ فریم متوالی که توسط یک دوربین ثبت شده است. بسته به سرعت دوربین و فاصله زمانی بین فریم‌های متوالی، اندازه جست‌وخیزها متفاوت خواهد بود ولی خواص آماری این جست‌وخیزها که ضریب دیفیوژن معیاری از آنهاست، مستقل از مقیاس زمانی اندازه‌گیری است. پایین: فرض کنید در یک لحظه، چگالی ذرات (احتمال یافتن یک ذره) تابعی از مکان باشد و مثلاً در راستای محور x چگالی کم شود. در این صورت هر صفحه فرضی، مشابه آن چیزی که به صورت خط‌چین نشان داده شده است را در نظر بگیرید. در یک بازه زمانی کوچک تعداد ذراتی که از سمت چپ به راست می‌روند بیشتر از تعداد ذراتی خواهد بود که از سوی راست به چپ می‌روند. در نتیجه یک جریان خالص از ذرات متناسب با منفی گرادیان چگالی برقرار می‌شود. این نتیجه‌ای از حرکت براونی تک‌ذرات است.

است. در این صورت و برای سامانه همسانگرد دلیلی نداریم که ثابت پخش در راستاهای مختلف با هم فرق داشته باشند.

روشی که در بالا برای محاسبه زمان اولین گذر و استخراج ثابت پخش از آن مطرح شد را به صورت دیگری نیز می‌توان مطرح کرد. فرض کنید مشخصات مسیر حرکت ذره براونی را در تابع $x(t)$ برای $0 < t < t_{\max}$ ذخیره کرده‌ایم. در اینجا برای سهولت تنها یک مؤلفه از مکان را در نظر می‌گیریم. این کار را می‌توانیم برای تعداد زیادی ذره براونی انجام دهیم. اکنون می‌توانیم از رابطه زیر

$$\Delta x(T) = \sqrt{\langle (x(T) - x(0))^2 \rangle}$$

را برای هر $0 < T < t_{\max}$ به دست آوریم. در رابطه بالا متوسط‌گیری روی نتایج مربوط به تعداد زیادی ذره براونی انجام می‌شود. ضریب پخش، شیب تابع $(\Delta x(T))^2$ بر حسب T به صورت $(\Delta x(T))^2 = 2DT$ است.

اینشتن در سال ۱۹۰۵ نشان داد که ضریب پخش به صورت

$$D = \frac{k_B T}{\Gamma} = k_B T \mu$$

به دمای مایع T و ضریب اصطکاک ذره براونی $\Gamma = \mu^{-1} = 6\pi\eta a$ ، بستگی دارد. در اینجا η ویسکوزیته مایع و a شعاع ذره براونی است. به μ ضریب تحرک‌پذیری یا موبیلیتی هم گفته می‌شود. بلافاصله پس از

اینشتن، ژان پرن در ادامه کار اینشتن و با مطالعه تجربی پخش، عدد آوگادرو را اندازه گرفت. آزمایش‌های ژان پرن بین سال‌های ۱۹۰۸ تا ۱۹۱۳ انجام می‌شد و مقاله اصلی ایشان در سال ۱۹۱۳ چاپ شد. ژان پرن با دو روش، یکی با مشاهده مستقیم پخش یک ذره براونی و دیگری با بررسی پدیده رسوب شدن محلول کلوییدی (مشاهده پروفایل تعادلی غلظت ذرات) در حضور میدان گرانشی، عدد آوگادرو را به دست آورد. توجه کنید که با اندازه‌گیری ضریب پخش و دانستن ضریب اصطکاک، عملاً ثابت بولتزمن به دست می‌آید. از طرف دیگر با دانستن ثابت عمومی گازها که از مطالعه معادله حالت گازها به دست می‌آید، می‌توانیم طبق رابطه $N_0 = R/k_B$ عدد آوگادرو را به دست آوریم.

۳ تفسیر ماکروسکوپی پخش

تابع چگالی احتمال اینکه یک ذره براونی در لحظه t در نقطه x باشد را با $\mathcal{C}(x, t)$ نشان می‌دهیم. یک راه ساده برای اینکه تصور عملی از این تابع احتمال داشته باشیم این است که مجموعه‌ای از ذرات براونی بدون برهم‌کنش در نظر بگیریم که همگی در لحظه اول در یک نقطه مشخص درون محیط شاره رها شده‌اند. اگر فاصله بین ذرات آنقدر زیاد باشد که بتوانیم از برهم‌کنش بین آن‌ها صرف‌نظر کنیم، چگالی این ذرات، یعنی تعداد در واحد حجم آن‌ها، کم‌وبیش اطلاعاتی شبیه همان تابع چگالی احتمال تک‌ذره‌ای را دارد. مثل اینکه یک قطره جوهر که حاوی تعداد زیادی دانه‌های رنگی است را در لحظه اول به یک نقطه شاره تزریق کنیم. نمود ماکروسکوپی حرکت براونی تک‌تک دانه‌های جوهر، در عمل به صورت پخش لکه رنگی دیده می‌شود. تنها فرق بین دو مسئله اخیر، یکی چگالی احتمالی تک‌ذره‌ای و دیگری چگالی بس‌ذره‌ای، این است که چگالی احتمال به ۱ ولی چگالی ذرات به تعداد ذرات بهنجار شده است. این تصور ساده اجازه می‌دهد تا با شهود ساده‌ای معادله تحولی تابع چگالی احتمال را به دست آوریم. این تابع چگالی در معادله پیوستگی زیر صدق می‌کند:

$$\partial_t \mathcal{C}(x, t) + \partial_x j(x, t) = 0$$

که در آن چگالی جریان ذرات براونی با $j(x, t)$ نشان داده شده است. در تصویر بس‌ذره بدون برهم‌کنش، به ۲ دلیل ذرات می‌توانند جریان خالص داشته باشند. اولاً به دلیل حرکت براونی و پخش، ذرات تمایل دارند از ناحیه چگال به ناحیه کم‌چگال حرکت کنند. به شکل ۱ – پایین نگاه کنید. این موضوع به صورت مستقیم از مشاهده حرکت تصادفی ذرات نتیجه می‌شود. از طرف دیگر اگر نیروی خارجی باشد، باعث رانش ذرات می‌شود. اگر بخواهیم این حرکت از ناحیه پرچگال به کم‌چگال را بصورت پدیده شناختی نشان دهیم، تابع ریاضی $-\partial_x \mathcal{C}$ این کار را می‌کند. فرض کنید هیچ نیروی خارجی نباشد و تنها سازوکار پخش شدن ذرات، حرکت براونی باشد. در این صورت معادله پدیده‌شناختی جریان به صورت $j(x, t) = -D \partial_x \mathcal{C}(x, t)$ است که در آن D ضریب پدیده‌شناختی پخش است. معادله تحولی چگالی می‌شود:

$$\partial_t \mathcal{C}(x, t) = D \partial_x^2 \mathcal{C}(x, t).$$

معادله بالا به معادله پخش یا اسمولکوفسکی موسوم است. در قسمت‌های بعدی معادله پخش برای حالت کلی‌تر که نیروی خارجی و رانش هم وجود دارد تعمیم داده می‌شود. موضوعی که باید به آن توجه کرد این است که ضریب پختی که در مدل پدیده‌شناختی این قسمت تعریف شد، همان ضریب پخش قسمت قبل است که با اندازه‌گیری حرکت براونی یک ذره تعریف شده بود. برای این منظور فرض کنید تنها یک ذره داریم

و در لحظه $t = 0$ آن را در $x = 0$ قرار داده‌ایم. در این صورت تابع $\mathcal{C}(x, t)$ تعبیر چگالی احتمال حضور ذره را دارد. با توجه به شرط گفته شده داریم: $\mathcal{C}(x, 0) = \delta(x)$ ، همان طور که انتظار داریم نرمالیزه هم هست. نشان دهید معادله دیفرانسیل پخش با شرط اولیه $\mathcal{C}(x, 0) = \delta(x)$ جوابی به صورت زیر خواهد داشت:

$$\mathcal{C}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right),$$

که فرض کرده‌ایم هیچ نیروی خارجی نداریم. با توجه به تعریفی که برای Δx داشتیم و تعبیر احتمالاتی که برای تابع چگالی داشتیم، به صورت زیر، $[\Delta x]^2 = \langle (x(T) - x(0))^2 \rangle$ را محاسبه می‌کنیم:

$$[\Delta x]^2 = \langle (x(T) - x(0))^2 \rangle = \langle x^2(T) \rangle - 2\langle x(T) \rangle \langle x(0) \rangle + \langle x^2(0) \rangle = \langle x^2(T) \rangle.$$

$$[\Delta x]^2 = \int dx x^2 \mathcal{C}(x, T) = 2DT.$$

رابطه اخیر تناظر ضریب پدیده‌شناختی پخش در توصیف ماکروسکوپی و ضریب تناسب آزمایش براون را نشان می‌دهد.

علاوه بر این مشاهده اخیر که نشان می‌دهد ضریب پخش این بخش همان ضریب قسمت قبلی است، می‌توانیم به صورت دیگری هم به موضوع نگاه کنیم. در این روش می‌خواهیم زمان اولین گذار به نقطه‌ای به فاصله $\Delta x = L$ از مبدأ را محاسبه کنیم. ذره را در لحظه صفر از مبدأ رها می‌کنیم و می‌خواهیم ببینیم چه زمانی طول می‌کشد تا به نقطه‌ای با فاصله L برسد. یک مسئله فرضی را تصور کنید که ذره براونی محدود است روی محور یک بعدی و در ناحیه $0 \leq x \leq L$ حرکت پخش انجام دهد، البته با شرایط زیر:

$$\mathcal{C}(x = L, t) = 0, \quad \int dx \mathcal{C}(x, t) = 1.$$

مسئله بالا، حرکت پخش بین دو دیواره، یکی در $x = 0$ و دیگری در $x = L$ را نشان می‌دهد به صورتی که دیواره $x = L$ دیواره جاذب ذره است و البته ذره هم حتماً باید همیشه بین این دو دیواره باشد. در واقع ذره که به دیواره جاذب می‌رسد، آنجا جذب شده و مجدداً از دیواره اول وارد ناحیه پخش می‌شود. این مسئله بعد از گذشت زمان طولانی حتماً به یک حالت ایستا با چگالی مستقل از زمان می‌رسد. برای یافتن چگالی حالت ایستا، باید معادله $d^2\mathcal{C}_\infty(x)/dx^2 = 0$ به همراه شرایط مرزی بالا حل شود. حل مسئله سراسر است و جواب نهایی به صورت زیر می‌شود:

$$\mathcal{C}_\infty(x) = -2\frac{x}{L^2} + \frac{2}{L}.$$

در حالت پایا، یک جریان یکنواخت از مبدأ به سوی دیواره جاذب داریم که برابر با $j_\infty = -D\mathcal{C}' = 2D/L^2$ می‌شود. با توجه به هندسه یک بعدی مسئله، جریان ذرات، تعداد ذرات در واحد زمان است که به سوی دیواره جاذب در حرکت‌اند. زمان اولین گذار به سهولت به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$T = 1/j_\infty = (L^2/2D).$$

این رابطه همان رابطه آشنای قبلی است.

۱.۳ ایده اصلی اینشتن

اکنون بازگردیم به معادلهٔ پخش و حالتی را در نظر بگیریم که نیروی خارجی هم باشد. در این صورت باید سهم دو عامل، اولی حرکت براونی و دومی حرکت رانشی (سوق) ذرات را در جریان در نظر بگیریم. با در نظر گرفتن این دو عامل، چگالی جریان به صورت زیر می شود:

$$j(x, t) = -D\partial_x \mathcal{C}(x, t) + u\mathcal{C}(x, t)$$

که در آن D ضریب پدیده شناختی پخش و u سرعت رانش به دلیل نیروی خارجی است. برای سرعت رانش رابطه به شکل $u = \Gamma^{-1}f = -\Gamma^{-1}\partial_x U$ در نظر بگیرید که در آن U پتانسیل خارجی است. این یک رابطه هیدرودینامیکی است که نشان می دهد اگر یک ذره کلوییدی مثلاً کروی شکل، تحت اثر یک نیروی خارجی قرار بگیرد، سرعتی متناسب با نیرو کسب خواهد کرد. ضریب تناسب یا ضریب اصطکاک برای یک ذره کروی شکل به شعاع a که در محیطی با ویسکوزیتهٔ η حرکت می کند به صورت $\Gamma = 6\pi\eta a$ است. در نهایت معادله تحول چگالی به صورت زیر می شود:

$$\partial_t \mathcal{C} = D\partial_x^2 \mathcal{C} + \Gamma^{-1}\partial_x (\mathcal{C}\partial_x U).$$

به این رابطه، معادلهٔ پخش (اگر تعبیر بس ذره ای برای چگالی را پذیرفته باشیم) یا معادلهٔ اسمولکوفسکی (اگر تعبیر چگالی احتمال را پذیرفته باشیم) گفته می شود. موضوع جالب و ایدهٔ اصلی اینشتن مربوط می شود به بررسی حالت تعادل گرمایی رابطه بالا. در حالت تعادل انتظار داریم $\partial_t \mathcal{C} = 0$ و آن جا برای یک سیستم نامتناهی باید $j_{eq} = 0$. از طرف دیگر انتظار داریم در حالت تعادل، چگالی بنا به توزیع بولتزمن با پتانسیل به صورت $\mathcal{C}_{eq}(x) \sim \mathcal{C}_0 \exp(-\frac{U}{k_B T})$ مربوط باشد. با در نظر گرفتن این ملاحظات، یعنی این درخواست که شکل تعادلی چگالی رابطه تعادلی جریان $j_{eq} = 0$ را برآورده کند، می بینیم که باید رابطه ای به شکل زیر بین ضریب پخش، دما و ضریب اصطکاک برقرار شود:

$$D = \frac{k_B T}{\Gamma} = k_B T \mu, \quad \mu = \frac{1}{\Gamma}.$$

این رابطه همان طور که پیش از این هم اشاره شد، اولین بار توسط اینشتن به دست آمد و اشاره می کند که دو اثر، اولی افت وخیزهای تعادلی گرمایی و دومی اتلاف انرژی ناشی از نیروهای اتلافی، به صورت همزمان مسئول پدیدهٔ پخش هستند.

پیش تر اشاره شد که ژان پرن با مشاهدهٔ رسوب شدن ذرات در میدان گرانشی عدد آووگادرو را به دست آورد. ذرات براونی که درون یک سوسپانسیون قرار دارند رسوب کرده و بعد از مدتی چگالی آنها به یک حالت تعادلی می رسد. در حضور میدان گرانشی، سرعت رانشی ناشی از نیروی گرانشی به معادلهٔ پخش افزوده می شود. در این صورت $U(z) = mgz$ و انتظار داریم در تعادل، چگالی ذرات با رابطه $\mathcal{C} \sim e^{(-mgz/k_B T)}$ داده شود. این رابطه راهنمای ژان پرن در به دست آوردن ثابت بولتزمن و از آنجا عدد آووگادرو بود.

۴ توصیف میکروسکوپی: معادله لانژون

در بحث‌های قبلی سعی کردیم با ملاحظات پدیده‌شناختی اثر براونی را بشناسیم. با کار اینشتن معلوم شد که منشأ حرکت براونی به وجود ساختار مولکولی آب و نیروهای ناشی از آن برمی‌گردد. اینجا می‌خواهیم سعی کنیم به صورت ریزمقیاس و با در نظر گرفتن نیروهای وارد بر ذره براونی، معادله حرکتی برای آن بنویسیم. سؤال این است که چه نیروها و به صورت دقیق‌تر، چه اطلاعاتی برای نوشتن این معادله نیاز داریم؟ ذره براونی تحت تأثیر ضربات ناشی از مولکول‌های آب است. برای حل کامل مسئله لازم است تا معادلات دینامیکی ذره براونی به همراه معادلات مولکول‌های آب که با هم جفت شده‌اند، به صورت همزمان حل شوند. تعداد مولکول‌های آب زیاد و از مرتبه عدد آووگادرو است. برای نوشتن معادله حرکت و حل آن‌ها قاعداً باید شرایط اولیه تمام مولکول‌های آب نیز در دسترس باشد که عملاً امکان‌پذیر نیست. برای فرار از این پیچیدگی، روش متداول و رهیافت آنسامبل گیبس در مکانیک آماری را در پیش می‌گیریم. یعنی مجموعه‌ای از سامانه‌ها (ذره براونی + محیط آب) را در نظر می‌گیریم که مشابه هم ولی در شرایط اولیه مربوط به مولکول‌های آب متفاوت‌اند. مشخص است که در هر کدام از اعضای آنسامبل، ذره براونی نیرویی تجربه می‌کند که با دیگری متفاوت است. در شکل ۲، تصویری ساده‌شده از نیروی وابسته به زمان که ذره براونی در ۳ عضو از این آنسامبل تجربه می‌کند را نشان داده‌ایم. در یک لحظه خاص، مثلاً در زمان $t = 0.2s$ ، ذره براونی در سامانه ۱ نیرویی برابر با $1pN$ ، ذره سامانه دوم نیروی $-2pN$ و الی آخر، تجربه می‌کنند. توجه کنید که هر کدام از این نیروها لزوماً ناشی از برخورد یک مولکول آب نیستند و می‌توانند ناشی از برخوردهای تجمعی مولکول‌های بیشتری باشند. این نگاه اجازه می‌دهد تا به یک معادله حرکت مؤثر و ساده‌شده که درجات آزادی مولکول‌های آب از آن حذف شده و فقط درجات آزادی ذره براونی را شامل می‌شود فکر کنیم. در این نگاه سهم نیروی ناشی از مولکول‌های آب به صورت یک قسمت تصادفی که میانگینش صفر است به معادله حرکت افزوده می‌شود. برای نوشتن معادله حرکت ذره براونی و برای سهولت، تنها به یک مؤلفه مکان ذره توجه کنیم و آن را با $x(t)$ نشان دهیم. معادله‌ای به شکل زیر را در نظر بگیرید:

$$m\ddot{x}(t) + \Gamma\dot{x}(t) = \xi(t), \quad (1)$$

که در آن m جرم و Γ ضریب اصطکاک ذره براونی است. نیروی تصادفی را با $\xi(t)$ نشان داده‌ایم و نیرویی را نشان می‌دهد که ذره براونی در یکی از اعضای آنسامبل تجربه می‌کند. به معادله حرکت بالا، معادله لانژون گفته می‌شود. چه اطلاعاتی از نیروی تصادفی $\xi(t)$ داریم؟ نیروی $\xi(t)$ به صورت ضربات آنی تصادفی است. هم قدرت ضربات و هم توزیع فاصله بین ضربات تصادفی است. اگر بخواهیم آن را با یک تابع جایگزین کنیم که قاعداً یک تابع غیرپیوسته است، در این صورت برای آن تابع باید اطلاعات آماری داشته باشیم.^۱ در نگاه آنسامبلی که پیش‌تر به آن اشاره شد، میانگین نیرو صفر است. فرض کنید آنسامبل تهیه‌شده $\mathcal{N}$ عضو و نیروی مشاهده‌شده در هر عضو را با $\xi_i(t)$ نشان دهیم. در این صورت:

$$\langle \xi(t) \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \xi_i(t) = 0.$$

^۱ در ادامه خواهیم دید که علی‌رغم ناپیوستگی نیرو، انتگرال آن تابعی پیوسته از زمان است.

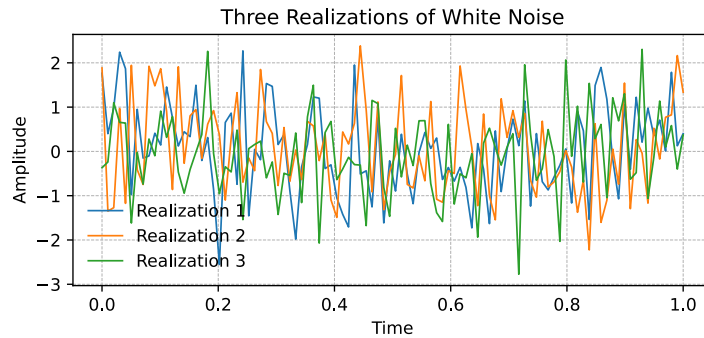
از طرف دیگر به عنوان یک تقریب بسیار مهم، برای نیرو همبستگی زمانی قائل نمی‌شویم:

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \xi_i(t)\xi_i(t') = 0, \quad t \neq t'.$$

به‌طور خلاصه خواص آماری زیر را برای نیروی تصادفی قائل می‌شویم:

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = A\delta(t - t').$$

متوسط‌هایی که در بالا تعریف شده‌اند، متوسط‌گیری روی آنسامبل هستند. گفته می‌شود که متوسط‌گیری روی تحقق‌های مختلف نیروی تصادفی (noise realizations) انجام می‌شود. نیروی تصادفی میانگین صفر دارد، همبستگی زمانی ندارد و قدرت ضربه‌ها با کمیت A که فعلاً ناشناخته است، داده شده است. در قسمت بعدی در مورد این ثابت بحث می‌کنیم.



شکل ۲: چند تحقق مختلف از نیروی تصادفی.

بازگردیم به معادله حرکت. چرا نیروی اصطکاک مایع را نیز جداگانه آورده‌ایم، مگر نیروی اصطکاک از جانب مولکول‌های مایع ناشی نمی‌شود و در نیروی تصادفی گنجانده نشده است؟ نیروی تصادفی مجموعه‌ای از ضربات است که به‌صورت آنی و به‌صورت کاملاً تصادفی وارد می‌شود. متوسطش صفر و فارغ از هرگونه همبستگی زمانی است. خواهیم دید که قدرت این ضربات تصادفی با دمای مایع متناسب است. در واقع نیروی تصادفی تنها به مشخصه‌های فیزیکی مایع بستگی دارد. در نتیجه اطلاعاتی از پدیده‌های اتلافی و مثلاً ضریب اصطکاک ذره در آن وجود ندارد. به همین دلیل مجبوریم نیروی اصطکاک را به‌صورت جمله جداگانه‌ای وارد کنیم. توجه کنید در صورت نبودن جمله اصطکاک، ضربات متوالی از جانب مولکول‌های مایع باعث شتاب و افزایش لحظه‌به‌لحظه سرعت ذره می‌شوند. وجود همزمان نیروی تصادفی و جمله اتلافی باعث می‌شود ذره براونی بعد از مدتی با مایع به تعادل گرمایی برسد.

با در نظر گرفتن ضریب اصطکاک و جرم می‌توانیم یک زمان مشخصه به‌صورت $\tau = m/\Gamma$ بسازیم. فرض کنید که یک ذره براونی را با شرایط اولیه خاصی روی مایع رها می‌کنیم. در یک لحظه که یک ضربه توسط مولکول آب به ذره وارد می‌شود باعث می‌شود ذره در جهت آن ضربه حرکت کند. فرض کنید فعلاً ضربه دیگری نباشد، پس حرکت ذره با معادله ساده‌تر $\ddot{x}(t) + \tau^{-1}\dot{x}(t) = 0$ توصیف می‌شود. این معادله جواب ساده‌نمایی دارد که نشان می‌دهد بعد از گذشت زمانی به‌اندازه τ ، اطلاعات مربوط به جهت اولیه حرکت از

بین می‌رود. زمان مشخصه τ نقشی شبیه زمان حافظه دارد. این مشاهده ساده لزوم وجود اتلاف برای برقراری تعادل را به اثبات می‌رساند.

پیش از این اشاره شد که پدیده پخش یک پدیده بدون مقیاس است. در واقع اگر بخواهیم دقیق‌تر بیان کنیم زمان مشخصه میکروسکوپی τ ، بدون مقیاس بودن پدیده پخش را محدود می‌کند. برای زمان‌های بزرگ‌تر از این زمان که ذره به تعادل گرمایی رسیده است، پخش ذره یک پدیده بدون مقیاس است.

یک ذره براونی به شعاع $a = 1\mu\text{m}$ را در نظر بگیرید که در دمای اتاق با $4 \times 0.02\text{eV} = k_B T$ 10^{-21}J روی مایعی مثل آب با ویسکوزیته $\eta = 10^{-3}\text{Pa.s}$ قرار دارد. جرم این ذره چون تقریباً هم‌چگالی آب است برابر می‌شود با $m = (4/3)\pi a^3 \rho \sim 10^{-15}\text{Kg}$. ضریب اصطکاک برابر می‌شود با $\Gamma \sim 10^{-8}\text{Kgs}^{-1}$ و سرعت میانگین گرمایی از مرتبه $v_{\text{rms}} \sim \sqrt{k_B T/m} \sim 10^{-3}\text{ms}^{-1}$ است. ضریب دیفیوژن برابر است با $D \sim 10^{-13}\text{m}^2\text{s}^{-1}$. زمان پخش برای مسافتی حدود $10\mu\text{m}$ یعنی 10 برابر اندازه ذره، از مرتبه 10^3s می‌شود. زمان همبستگی سرعت برابر می‌شود با $\tau \sim 10^{-7}\text{s}$. مسافتی که ذره در زمان همبستگی با سرعت متوسط گرمایی‌اش می‌تواند طی کند از مرتبه $v_{\text{rms}} \times \tau \sim 10^{-10}\text{m}$ است که مسافت بسیار کوتاهی است. معنی این موضوع این است که ذره براونی، اگر سرعت اولیه‌ای به بزرگی v_{rms} داشته باشد، به سرعت و پس از مسافت بسیار بسیار کوتاهی به تعادل با مایع اطرافش می‌رسد.

یک نکته بسیار مهم در معادله لانژون، مقایسه مرتبه بزرگی دو جمله اینرسی $m\ddot{x}$ و اتلاف $\Gamma\dot{x}$ است. فرض کنید سرعت‌های نوعی ذره از مرتبه V است و تمایل داریم جواب‌های معادله را در زمانی از مرتبه T بررسی کنیم. به سادگی دیده می‌شود که نسبت مرتبه بزرگی این دو جمله به صورت زیر است:

$$\frac{\text{اینرسی}}{\text{اتلاف}} = \frac{mV/T}{\Gamma V} = \frac{\tau}{T}$$

که در آن T زمان مشاهده است. مثلاً برای نمونه‌ای که در بالا بررسی شد، اگر بخواهیم مشاهداتمان را برای زمان‌ها یا بازه‌های زمانی $T \gg 10^{-7}\text{s}$ انجام دهیم، جمله اینرسی بی‌اهمیت است و می‌توانیم مستقیماً سراغ معادله لانژون بیش‌میرا (Overdamped) که به صورت زیر است، رفته و آن را بررسی کنیم:

$$m\ddot{x}(t) + \Gamma\dot{x}(t) = \xi(t), \quad \rightarrow \quad \Gamma\dot{x}(t) = \xi(t) \quad \text{حد بیش‌میرا}$$

از نظر ریاضی، فرآیند رسیدن به حد بیش‌میرا با قراردادن $m \rightarrow 0$ ، یک فرآیند تکینه (singular) است. معادله دیفرانسیل تصادفی که حرکت ذره براونی را توصیف می‌کند به لانژون نسبت داده می‌شود، ولی باید توجه کرد که اولین بار آقای لویی باشیلیه در سال ۱۹۰۰ میلادی موضوع معادلات دیفرانسیل تصادفی را در تز دکترای خود مورد مطالعه قرار داده بود. هدف آقای باشیلیه مطالعه پدیده‌های اقتصادی و افت‌وخیز آن‌ها بود. افت‌وخیزهای قیمت سهام دارای آمار و توزیعی است که شباهت‌هایی با پدیده براونی دارد.

۱.۴ حل معادله لانژون

معادله لانژون را به صورت زیر بازنویسی می‌کنیم:

$$\dot{v} + v/\tau = \xi(t)/m, \quad \langle \xi(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = A\delta(t-t'),$$

این معادله را به همراه شرط اولیه $v(-\infty) = 0$ در نظر بگیرید. در ادامه می‌بینیم که چطور می‌توان ضریب نامشخص A را با شرط برقراری تعادل به دست آورد. با تغییر متغیر $w = e^{-t/\tau}v$ معادله لانهون به صورت

$$\dot{w} = \frac{1}{m}e^{\frac{t}{\tau}}\xi(t),$$

می‌شود. با انتگرال‌گیری مجدد و اعمال شرط اولیه مناسب، سرعت بر حسب زمان بصورت زیر می‌شود:

$$v(t) = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^t dt' e^{\frac{t'-t}{\tau}} \xi(t').$$

اکنون با استفاده از این جواب می‌توانیم $\langle v^2 \rangle m (1/2)$ را حساب کرده و آن را برابر با $(1/2)k_B T$ قرار دهیم:

$$(1/2)m\langle v^2 \rangle = (1/2)k_B T \quad \text{شرط تعادل}$$

با انجام این محاسبه، می‌بینیم که $A = 2\Gamma k_B T$. نتیجه اینکه نیروی تصادفی دارای خاصیت زیر است:

$$\text{شرط تعادل} \rightarrow A = 2\Gamma k_B T, \quad \rightarrow \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2\Gamma k_B T \delta(t - t').$$

اکنون با دانستن سرعت می‌توان یک بار دیگر از آن انتگرال گرفت تا مکان به دست آید. با شرط اولیه $x(0) = 0$ خواهیم داشت:

$$x(t) = \frac{1}{m} \int_0^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{\frac{t_2-t_1}{\tau}} \xi(t_2).$$

توجه کنید که اینجا یک شرط اولیه اضافی را برای سهولت در زمان صفر گرفته‌ایم. اکنون $\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle$ را محاسبه می‌کنیم:

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = \frac{1}{m^2} \int_0^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \int_0^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_4 e^{\frac{t_2+t_4-t_1-t_3}{\tau}} \langle \xi(t_2)\xi(t_4) \rangle,$$

داریم:

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = \frac{2\zeta k_B T}{m^2} \int_0^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \int_0^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_4 e^{\frac{t_2+t_4-t_1-t_3}{\tau}} \delta(t_2 - t_4),$$

نمی‌توان به سهولت انتگرال روی t_4 را گرفت. علت این است که مطمئن نیستیم لزوماً t_2 از t_3 کوچک‌تر باشد یا در واقع t_2 در محدوده انتگرال‌گیری t_4 باشد. تغییر حدود انتگرال‌گیری به صورت زیر را در نظر بگیرید:

$$\int_0^t dt_1 \int_0^t dt_3 = 2 \int_0^t dt_3 \int_0^{t_3} dt_1,$$

با این تغییر متغیر مشکل بالا حل می‌شود چون اولاً $t_2 < t_1$ و طبق تغییر حدود بالا $t_1 < t_3$ در این صورت انتگرال‌گیری روی t_4 به سهولت انجام می‌شود.

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = \frac{4\Gamma k_B T}{m^2} \int_0^t dt_3 \int_0^{t_3} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{\frac{2t_2 - t_1 - t_3}{\tau}},$$

با ادامه محاسبه می‌بینیم که:

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = 2 \frac{k_B T}{\Gamma} [t + \tau(e^{-t/\tau} - 1)] = \begin{cases} \frac{k_B T}{\Gamma} \tau^{-2} t^2, & t \ll \tau, \\ 2Dt & t \gg \tau. \end{cases}$$

در حد $t \gg \tau$ به رابطه آشنای $\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = 2Dt$ می‌رسیم. حرکت در زمان‌های بسیار طولانی، یک حرکت پخش ساده است. از طرف دیگر در زمان‌های بسیار کوتاه، کوتاه‌تر از زمان حافظه τ ، حرکت از نوع بالیستیک است. یعنی حرکتی با سرعت ثابت است.

تابع همبستگی سرعت $R(t_1) = \langle v(t)v(t+t_1) \rangle$ ، کمیت مهم دیگری است که می‌توان بررسی کرد. می‌توان دید که این تابع همبستگی در معادله لانژون به صورت زیر صدق می‌کند:

$$\dot{R} + \frac{R}{\tau} = 0, \quad R(0) = \langle v^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}.$$

نتیجه حل این معادله جوابی به صورت $R(t) = (k_B T/m)e^{-t/\tau}$ می‌دهد. از اینجا معلوم می‌شود که زمان مشخصه τ ، زمانی است که همبستگی سرعت با خودش در آن زمان حفظ می‌شود. برای زمان‌های بزرگ‌تر از این زمان مشخصه، همبستگی سرعت از بین می‌رود. قبلاً به صورتی دیگر به این موضوع که τ زمان حافظه جهتی است، اشاره شده بود.

۲.۴ حل معادله لانژون - تبدیل فوریه

گاهی تمایل داریم معادله لانژون را در فضای فوریه مطالعه کنیم. در صورتی که به دو موضوع مهم توجه کنیم، این کار امکان‌پذیر است. اول اینکه باید ساختار علی در انتشار زمانی اثرهای فیزیکی به درستی لحاظ شود. دوم اینکه توجه کنیم متوسط‌گیری‌ها در معادله لانژون از متوسط‌گیری روی تمام تحقق‌های ممکن برای نیروی تصادفی به دست می‌آیند. بحث بیشتر در مورد حفظ ساختار علی بعداً انجام می‌شود. تبدیل فوریه هر تابع وابسته به زمان $x(t)$ را با $\tilde{x}(\omega)$ نشان می‌دهیم. داریم:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \tilde{x}(\omega) e^{-i\omega t}, \quad \tilde{x}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt x(t) e^{i\omega t}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} = \delta(t),$$

که رابطه آخر، نمایش انتگرالی تابع دلتای دیرک است. با توجه به اینکه متغیر مورد نظر ما $x(t)$ حقیقی است، می‌توان دید که تبدیل فوریه‌اش باید خاصیت $\tilde{x}^*(\omega) = \tilde{x}(-\omega)$ را داشته باشد.

واضح است که معادله لانژون در فضای فوریه و بر حسب تبدیل فوریه سرعت ذره به صورت

$$(-im\omega + \Gamma)\tilde{v}(\omega) = \tilde{\xi}(\omega)$$

است. البته مکان ذره با دانستن سرعت به صورت $\tilde{x}(\omega) = (-i\omega)^{-1}\tilde{v}(\omega)$ به دست می آید. تبدیل فوریه نیرو را با $\tilde{\xi}(\omega)$ نشان داده ایم و میانگین آن صفر است: $\langle \tilde{\xi}(\omega) \rangle = 0$. همبستگی نیروی تصادفی در فضای فوریه را به صورت زیر در نظر بگیریم:

$$\langle \tilde{\xi}(\omega)\tilde{\xi}(\omega') \rangle = 2\pi A\delta(\omega + \omega').$$

و سعی کنیم ثابت نامشخص A را به دست آوریم. برای به دست آوردن ثابت A مطابق قبل از شرط تعادل $\langle v^2(t) \rangle = k_B T/m$ استفاده می کنیم. داریم:

$$\begin{aligned} \langle v^2(t) \rangle &= \int \frac{d\omega}{2\pi} \int \frac{d\omega'}{2\pi} e^{-i(\omega+\omega')t} \frac{\langle \tilde{\xi}(\omega)\tilde{\xi}(\omega') \rangle}{(-im\omega + \Gamma)(-im\omega' + \Gamma)} \\ &= \frac{A}{m^2} \frac{\tau}{2i} \int \frac{d\omega}{2\pi} \left(\frac{1}{\omega - \frac{i}{\tau}} - \frac{1}{\omega + \frac{i}{\tau}} \right) \\ &= \frac{A}{2m\Gamma}, \end{aligned} \quad (2)$$

در نتیجه داریم: $A = 2\Gamma k_B T$

$$\langle \tilde{\xi}(\omega)\tilde{\xi}(\omega') \rangle = 2\Gamma k_B T \times 2\pi\delta(\omega + \omega').$$

مطابق رابطه بالا، قدرت نیروی تصادفی یعنی $\langle |\tilde{\xi}(\omega)|^2 \rangle$ مستقل از فرکانس است. در واقع نیروی تصادفی در همه فرکانس ها دارای یک قدرت یکسان است. به نیروی تصادفی با این مشخصات، نویز سفید گفته می شود. میانگین مربع جابه جایی به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\begin{aligned} \langle (x(t) - x(t'))^2 \rangle &= \int \frac{d\omega}{2\pi} \int \frac{d\omega'}{2\pi} \left(e^{-i(\omega+\omega')t} + e^{-i(\omega+\omega')t'} - 2e^{-i\omega t - i\omega' t'} \right) \langle \tilde{x}(\omega)\tilde{x}(\omega') \rangle \\ &= \frac{4\Gamma k_B T}{m^2} \int \frac{d\omega}{2\pi} \left(1 - e^{-i\omega(t-t')} \right) \frac{1}{\omega^2(\omega^2 + 1/\tau^2)} \\ &= \frac{4\Gamma k_B T}{m^2} \tau^2 \int \frac{d\omega}{2\pi} \left(1 - e^{-i\omega(t-t')} \right) \left(\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{(\omega^2 + 1/\tau^2)} \right) \\ &= -4\Gamma k_B T \frac{\tau^2}{m^2} \left(\int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{1 - e^{-i\omega(t-t')}}{\omega^2 + 1/\tau^2} - (\tau \rightarrow \infty) \right) \\ &= \frac{2k_B T}{\Gamma} \left(|t - t'| - \tau(1 - e^{-|t-t'|/\tau}) \right). \end{aligned} \quad (3)$$

همان طور که انتظار داشتیم نتایج قبلی بازتولید می شوند.

۳.۴ حرکت براونی در تله نوری

ذره براونی را که تحت اثر نیروی مقیدکننده یک تله نوری است، در نظر بگیرید. در یک مدل ساده نیروی وارد بر ذره از جانب تله را می‌توانیم با یک فنر خطی با ثابت سختی κ نشان دهیم. در حضور این نیروی مقیدکننده، معادله حرکت لانژون به صورت زیر می‌شود:

$$m\ddot{x} + \Gamma\dot{x} + \kappa x = \xi(t), \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2\Gamma k_B T \delta(t - t'). \quad (۴)$$

برای برقراری تعادل گرمایی، قدرت نويز را مطابق آنچه قبلاً به دست آورده بودیم، تنظیم کرده‌ایم. با روش تبدیل فوریه جواب‌های معادله بالا به سهولت قابل بررسی است. برای تابع همبستگی در فضای فوریه خواهیم داشت:

$$\langle \tilde{x}(\omega)\tilde{x}(\omega') \rangle = \frac{2\Gamma k_B T 2\pi \delta(\omega + \omega')}{|(\kappa - m\omega^2) - i\Gamma\omega|^2},$$

آموزنده است رفتار ذره را در حد بیش‌میرا، زمانی که $m \rightarrow 0$ ، بیشتر بررسی کنیم. پیش از این دیدیم معادله لانژون در زمان‌های بسیار کوتاه $t \ll \tau$ ، رفتار بیش‌میرا دارد. در این رژیم داریم:

$$\langle \tilde{x}(\omega)\tilde{x}(\omega') \rangle = \frac{2\Gamma k_B T 2\pi \delta(\omega + \omega')}{|\kappa - i\Gamma\omega|^2},$$

با تکرار محاسباتی شبیه آنچه در قسمت قبلی داشتیم و محاسبه انتگرال‌های مختلط، نتیجه زیر به دست می‌آید:

$$\langle (x(t) - x(t'))^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\kappa} \left(1 - e^{-\frac{\kappa}{\Gamma}|t-t'|} \right),$$

زمان مشخصه مربوط به واهلش نیروی فنر را به صورت $\tau_r = \frac{\Gamma}{\kappa}$ تعریف کنیم. زمان واهلش تعبیر شهودی ساده‌ای دارد، اگر یک ذره را در مکان اولیه‌ای غیر از مکان تعادلی فنرها کنیم، بعد از τ_r ثانیه آن ذره به مکان تعادلی نیروی فنر (مرکز تله نوری) می‌رسد. به بیان دیگر، در زمان‌های بزرگ‌تر از زمان واهلش، نیروی فنر از نیروی اصطکاک بیشتر می‌شود.

با ملاحظات بالا، رفتار ذره براونی مقید در تله اپتیکی در رژیم بیش‌میرا به صورت زیر خلاصه می‌شود:

$$\langle (x(t) - x(t'))^2 \rangle = \begin{cases} 2\frac{k_B T}{\Gamma}|t - t'|, & |t - t'| \ll \tau_r, \\ 2\frac{k_B T}{\kappa} & |t - t'| \gg \tau_r. \end{cases}$$

در زمان‌های کوتاه‌تر از زمان واهلش، ذره براونی مقید در تله نوری رفتار پخشی دارد. از طرف دیگر در زمان‌های بلندتر از زمان واهلش، مکان ذره رفتاری اشباع‌شده خواهد داشت.

با جمع‌بندی نتایج بالا به همراه نتایج قسمت‌های قبلی، رفتار میانگین جابه‌جایی ذره در رژیم‌های مختلف

به صورت زیر می شود:

$$\langle (x(t) - x(t'))^2 \rangle = \begin{cases} D\tau^{-2} (t - t')^2, & |t - t'| \ll \tau, \\ 2D|t - t'|, & \tau \ll |t - t'| \ll \tau_r, \\ 2 \frac{k_B T}{\kappa}, & |t - t'| \gg \tau_r. \end{cases}$$

در زمان های بسیار کوتاه تر از زمان حافظه رفتار بالیستیک، در زمان های بسیار بزرگ تر از زمان واهلش رفتار اشباع شده و در زمان های بینابینی حرکت پخششی قابل مشاهده است.

۴.۴ حرکت براونی: چند مثال دیگر

موتورهای مولکولی درون سلول مثلاً داینین، مثال مناسبی از یک سامانه مزوسکوپی دور از تعادل هستند. این موتورهای مولکولی با تبدیل انرژی شیمیایی به مکانیکی عهده دار بسیاری از فعالیت های مکانیکی درون سلول، از تقسیم سلول و استحکام بخشیدن به ساختارهای ماهیچه ای گرفته تا نقل و انتقالات درون سلولی هستند. این درشت مولکول ها حرکتشان عموماً در مجاورت پلیمرهای بلند اکتین صورت می گیرد. می توان رشته های اکتینی را به صورت ریل حرکتی تصور کرد. میزان بستگی موتور مولکولی به ریل اکتینی موضوعی است که می تواند متغیر باشد. نیروهای تصادفی ناشی از برخورد مولکول های آب سهم انکارناپذیری در حرکت موتورهای مولکولی دارند. واکنش هیدرولیز ATP و انرژی آزاد شده از این واکنش (50 kJ/mol) محرک اصلی حرکت موتور مولکولی است. این واکنش به صورت پیوسته و زمانی که هر مولکول ATP به موتور مولکولی وصل است صورت می گیرد. جزئیات این واکنش ها در دو دهه گذشته با دقت زیادی بررسی شده و می توان ادعا کرد تصویر کمابیش روشنی از آن ها داریم. این مدل ها توضیح می دهند چگونه یک موتور مولکولی از حرکت های افت وخیزی و براونی در محیط آبی، یک حرکت جهت دار یک سویه تولید می کند. انرژی آزاد شده از واکنش هیدرولیز به صورتی میزان بستگی موتور پروتئین را تحت تأثیر قرار می دهد. در هر قدم، کاینسین حدوداً $8.3 \times 10^{-20} \text{ J}$ از یک هیدرولیز گرفته و حرکتی یک سویه در حدود 8nm انجام می دهد. در هر قدم حرکتی، کاینسین می تواند نیروی توقف از مرتبه 5 – 7pN تحمل کند. با این نیرو می تواند بارهای خارجی را جابه جا کند. کار انجام شده در هر قدم جابه جایی از مرتبه $5 \times 10^{-20} \text{ J}$ خواهد بود. معلوم است که بازده حرکتی این موتور از مرتبه 60% است.

یک مسئله مهم در موتورهای مولکولی این است که آن ها چگونه از یک حرکت تصادفی بدون جهت به یک حرکت جهت دار می رسند. بدون اینکه وارد جزئیات شیمیایی موتورهای مولکولی شویم به دو مدل مکانیکی ساده شده اشاره می کنیم که قادر است از حرکت تصادفی به یک حرکت جهت دار برسد. مدل چرخ دنده سوسوزن با نیروی زیر را در نظر بگیرید:

$$F(x, t) = \begin{cases} -\partial_x U_0, & \sigma(t) = 0, \\ -\partial_x U_1, & \sigma(t) = 1, \end{cases}$$

که در آن $\sigma(t)$ یک فرآیند پواسونی است که با زمان مشخصه τ مقادیر گسسته $\{0, 1\}$ را اختیار می کند. بسته به اینکه عدد تصادفی $\sigma(t)$ چه مقداری دارد، ذره تحت اثر دو پتانسیل متفاوت $U_0(x)$ و $U_1(x)$ قرار می گیرد. این دو پتانسیل هر دو دوره ای با دوره ℓ هستند: $U_{0,1}(x + \ell) = U_{0,1}(x)$. می توان نشان داد ذره براونی که

تحت اثر نیروی بالا قرار دارد، در شرایطی می‌تواند به صورت یک موتور مولکولی فعال با سرعت میانگین غیر صفر ($\langle \dot{x} \rangle \neq 0$) رفتار کند.

مدل دوم به چرخ‌دنده کج‌شده موسوم است. یک نیروی خارجی ثابت به همراه یک پتانسیل دوره‌ای جهت‌دار به صورت زیر را در نظر بگیرید:

$$F(x, t) = f_0 - \partial_x U(x), \quad U(x + \ell) = U(x).$$

این سامانه هم می‌تواند مشخص‌کننده یک موتور مولکولی فعال باشد. آخرین مثال یک موتور ترمودینامیکی میکرونی است که در تناظر با ماشین گرمایی استرلینگ است [۱۱]. یک ذره کلوییدی با اندازه $2.94 \mu\text{m}$ که در تله نوری به دام افتاده، تحت فرآیندهای دوره‌ای ۴ مرحله‌ای قرار می‌گیرد. ابتدا در زمانی در حدود ۶ ثانیه، قدرت تله تا ۲ برابر افزایش می‌یابد سپس به صورت آنی دمای محیط تا ۴ برابر افزایش می‌یابد. در مراحل ۳ و ۴، به ترتیب قدرت تله و دما کاسته می‌شوند تا به وضعیت اولیه بازگردیم. این فرآیندها بارها تکرار شده و میزان کار و گرما و راندمان ماشین محاسبه می‌شوند. آن‌طور که مشخص است تمامی کمیت‌های ترمودینامیکی افت‌وخیز دارند.

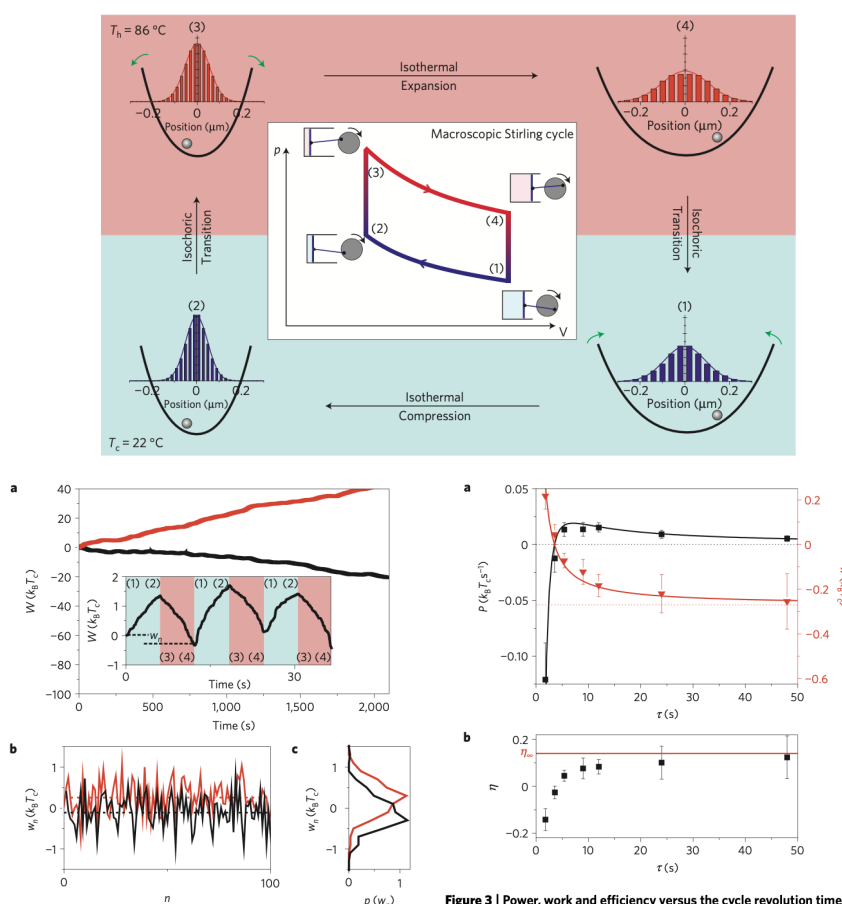


Figure 3 | Power, work and efficiency versus the cycle revolution time τ

شکل ۳: یک ماشین گرمایی تصادفی. جزئیات بیشتر این کار در مقاله زیر است: [۱۱]

۵.۴ افت‌وخیز بار در مدار الکتریکی، نویز نایکوئیست

یک مقاومت الکتریکی (مثلاً یک تکه سیم) با مقاومت R را در نظر بگیرید. اختلاف پتانسیل دوسوی این سیم چقدر است؟ قاعدتاً انتظار اختلاف پتانسیلی نداریم ولی این حرف فقط به صورت میانگین درست است. به خاطر افت‌وخیزهای بار، می‌توان انتظار مشاهده یک پتانسیل افت‌وخیزکننده داشت. برای دقیق‌تر شدن بحث، توجه کنید که عموماً مدارهای الکتریکی دارای یک قسمت خازنی هم هستند، پس مداری مشابه شکل ۴ در نظر بگیرید که خازن C با مقاومت R سری شده است و پتانسیل نقطه میانی نسبت به پتانسیل زمین با تابع $\phi(t)$ افت‌وخیز می‌کند. معادله کیرشهف برای این مدار به شرح زیر می‌شود:

$$R\dot{Q} + \frac{Q}{C} = \phi(t).$$

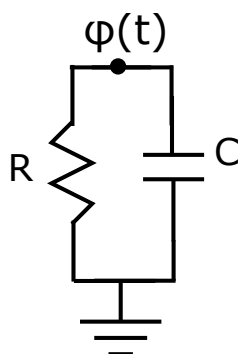
مانند این است که یک منبع ولتاژ افت‌وخیزکننده در مدار قرار داده‌ایم. از مقایسه معادله بالا با معادله حرکت یک ذره مقید در تله نوری در رژیم بیش‌میرا، رابطه ۴، می‌توان تابع همبستگی زیر را برای پتانسیل افت‌وخیزکننده در نظر گرفت:

$$\langle \phi(t)\phi(t') \rangle = 2Rk_B T \delta(t - t').$$

این رابطه نشان می‌دهد، ایده اصلی انیشتن و قضیه افت‌وخیز اتلاف در سامانه الکتریکی هم قابل ردیابی است. اتلاف که از طریق مقاومت الکتریکی داده می‌شود با قدرت پتانسیل افت‌وخیزکننده ارتباط دارد. با مقایسه با روابط بخش پیشین، یعنی حرکت افت‌وخیزی ذره مقیدشده در رژیم بیش‌میرا، می‌توان به سهولت نشان داد:

$$\langle (Q(t) - Q(t'))^2 \rangle = \begin{cases} 2\frac{k_B T}{R}|t - t'|, & |t - t'| \ll \tau_r, \\ 2k_B T C & |t - t'| \gg \tau_r. \end{cases}$$

که زمان واهلش به صورت $\tau_r = RC$ تعریف می‌شود. ایده ردیابی قضیه افت‌وخیز اتلاف در مدار الکتریکی اولین بار توسط نایکوئیست مطرح شده است. ظرفیت خازنی در مدار الکتریکی نقش اشباع‌کننده در افت‌وخیزها را دارد. افت‌وخیز ولتاژ در مدارهای الکتریکی به نویز نایکوئیست معروف است. درست است که در بحث



شکل ۴: مدار الکتریکی برای مشاهده افت‌وخیز ولتاژ.

بالا هیچ همبستگی زمانی برای افت‌وخیز ولتاژ در نظر نگرفتیم ولی در عمل همواره اندازه‌گیری‌ها با یک پهنای باند فرکانسی همراه است. پهنای باند اندازه‌گیری فرکانس را $\Delta\omega$ در نظر بگیرید. در این صورت رابطه نویز

سفید به صورت زیر تصحیح می شود:

$$\langle \phi^2 \rangle = 2Rk_B T \Delta \omega.$$

برای یک مدار با $R = 1k\Omega$ و باند فرکانسی $\Delta \omega \sim 1kHz$ و در دمای اتاق، قدرت افت و خیزها از مرتبه $\sqrt{\langle \phi^2 \rangle} \sim 0.1\mu V$ می شود.

۶.۴ حرکت براونی در شارۀ ویسکوالاستیک *

در بحث پیشین، شارۀ ساده ای که ضریب اتلاف در آن با عدد ثابت $\Gamma = 6\pi\eta a$ داده می شود، بررسی شد. در یک شارۀ ویسکوالاستیک خطی، ضریب اتلاف با فرآیندهای حافظه داری که در شارهای ویسکوالاستیک رخ می دهد داده می شود. در این صورت و به صورت خیلی کلی نیروی اصطکاک با رابطه ای شبیه

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt' \Gamma(t-t') v(t')$$

داده می شود، که در آن $\Gamma(t-t')$ تابعی است با ساختار علی که جزئیات بیشتر آن به رفتار شارۀ بستگی دارد. در این صورت معادلۀ لانژون صورت زیر می شود:

$$m\dot{v}(t) + \int_{-\infty}^{\infty} dt' \Gamma(t-t') v(t') = \xi(t). \quad (5)$$

اگر ملاحظات مربوط به علی بودن تابع $\Gamma(t)$ در نظر گرفته شود، می توانیم تبدیل فوریه آن را به صورت $\tilde{\chi}(\omega)$ استفاده کنیم. به صورت خلاصه، ملاحظات علی بودن به این صورت است که ابتدا تبدیل فوریه $\Gamma(t)$ را برای فرکانس موهومی $z = \omega + iy$ ($y > 0$) حساب می کنیم. تابع به دست آمده در نیم صفحه بالایی کاملاً تحلیلی است. حال می توانیم قسمت موهومی فرکانس را به صفر برسانیم تا تبدیل فوریه معمول تابع پاسخ به صورت $\tilde{\chi}(\omega) = \lim_{y \rightarrow 0^+} \tilde{\chi}(z = \omega + iy)$ به دست آید.

اکنون به سهولت می توانیم از تبدیل فوریه برای حل معادلۀ بالا استفاده کنیم:

$$\tilde{v}(\omega) = \frac{\tilde{\xi}(\omega)}{-im\omega + \tilde{\Gamma}(\omega)}.$$

سؤال این است که برای برقراری تعادل گرمایی، تابع همبستگی نیروی تصادفی چگونه باید باشد؟ در تعادل گرمایی باید $\langle v^2(t) \rangle = k_B T / m$ پس:

$$\langle v^2(t) \rangle = \int \frac{d\omega}{2\pi} \int \frac{d\omega'}{2\pi} e^{-i(\omega+\omega')t} \frac{\langle \tilde{\xi}(\omega) \tilde{\xi}(\omega') \rangle}{(-im\omega + \tilde{\Gamma})(-im\omega' + \tilde{\Gamma})}, \quad (6)$$

حدس می زنیم تابع همبستگی به شکل زیر

$$\langle \tilde{\xi}(\omega) \tilde{\xi}(\omega') \rangle = 2\pi A(\omega) \delta(\omega + \omega'),$$

بتواند تعادل را برقرار کند و سعی می‌کنیم تابع $A(\omega)$ را به دست آوریم.

$$\frac{k_B T}{m} = \langle v^2(t) \rangle = \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{A(\omega)}{(-im\omega + \tilde{\Gamma})(im\omega + \tilde{\Gamma}^*)}, \quad (7)$$

توجه شود که در رابطه بالا از این استفاده کرده‌ایم که چون تابع پاسخ در فضای زمان یک تابع حقیقی است باید تبدیل فوریه‌اش دارای خاصیت $\tilde{\Gamma}(-\omega) = \tilde{\Gamma}^*(\omega)$ باشد. برای گرفتن انتگرال بالا ابتدا متغیر انتگرال‌گیری را به صفحه موهومی با $\omega \rightarrow z$ گسترش می‌دهیم. اکنون توجه کنید که انتگرال ده در روی نیم‌دایره بی‌نهایت به صفر همگراست پس می‌توانیم مسیر انتگرال‌گیری را به مسیر بسته‌ای که از محور حقیقی و نیم‌دایره بی‌نهایت (یعنی کل نیم‌صفحه بالایی) تشکیل شده است گسترش دهیم:

$$\frac{k_B T}{m} = \oint \frac{dz}{2\pi} \frac{A(z)}{(-imz + \tilde{\Gamma})(imz + \tilde{\Gamma}^*)}, \quad (8)$$

اگر تابع حدسی A تحلیلی باشد و از آنجا که می‌دانیم تابع $\tilde{\chi}$ نیز در نیم‌صفحه بالایی حتماً تحلیلی است، پس انتگرال ده تنها در دو نقطه $imz_1 = \tilde{\Gamma}(z_1)$ و $imz_2 = -\tilde{\Gamma}^*(z_2)$ دارای قطب است. با بررسی قسمت‌های موهومی قطب‌ها معلوم می‌شود که در هر صورت یکی از قطب‌ها در نیم‌صفحه بالا و دیگری در نیم‌صفحه پایینی است. اگر قرار دهیم $\tilde{\Gamma} = \tilde{\Gamma}' + i\tilde{\Gamma}''$ و مثلاً فرض کنیم $\tilde{\Gamma}' > 0$ ، دیده می‌شود که قطب z_2 در نیم‌صفحه بالایی و دیگری در نیم‌صفحه پایینی است. در نتیجه کافی است مانده در روی قطب z_2 حساب شود:

$$\begin{aligned} \frac{k_B T}{m} &= \frac{1}{m^2} \oint \frac{dz}{2\pi} \frac{A(z)}{(z - \frac{\tilde{\Gamma}}{im})(z + \frac{\tilde{\Gamma}^*}{im})} \\ &= \frac{1}{m^2} \frac{2\pi i}{2\pi} \frac{A(z_2)}{2i\frac{\tilde{\Gamma}'}{m}}, \end{aligned} \quad (9)$$

واضح است که جانشانی $A = 2k_B T \tilde{\Gamma}'$ ما را به نتیجه مطلوب می‌رساند. توجه شود که برای حالت $\tilde{\Gamma}' < 0$ با استدلال‌هایی مشابه نتیجه نهایی حفظ خواهد شد. خلاصه:

$$\langle \tilde{\xi}(\omega) \tilde{\xi}(\omega') \rangle = 2k_B T \tilde{\Gamma}'(\omega) (2\pi) \delta(\omega + \omega').$$

با بازگشت به فضای زمان داریم:

$$\begin{aligned} \langle \xi(t) \xi(t') \rangle &= 2k_B T \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{\tilde{\Gamma}(\omega) + \tilde{\Gamma}(-\omega)}{2} e^{-i\omega(t-t')} \\ &= 2k_B T \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{1}{2} \tilde{\xi}(\omega) \left(e^{-i\omega(t-t')} + e^{i\omega(t-t')} \right) \\ &= 2k_B T \frac{1}{2} (\Gamma(t-t') + \Gamma(t'-t)) \\ &= 2k_B T \Gamma e(t-t'), \end{aligned} \quad (10)$$

که در آن $\Gamma e(\tau) = (1/2)(\Gamma(\tau) + \Gamma(-\tau))$ قسمت زوج تابع $\Gamma(\tau)$ است.

با دانستن تابع همبستگی نیرو، می‌توانیم تابع همبستگی مکان در فضای فوریه را به صورت زیر بازنویسی کنیم:

$$\langle \tilde{x}(\omega) \tilde{x}(\omega') \rangle = 2k_B T \frac{\tilde{\Gamma}'(\omega)}{\omega^2(-im\omega + \tilde{\Gamma}(\omega))(im\omega + \tilde{\Gamma}^*(\omega))} (2\pi) \delta(\omega + \omega'). \quad (11)$$

با ملاحظه سمت راست عبارت بالا، واضح می‌شود که در سمت چپ تنها جمله $\langle |\tilde{x}(\omega)|^2 \rangle$ سهم غیر صفر دارد. معمولاً تمایل داریم رابطه بالا را به صورت زیر بر حسب طیف قدرت افت‌وخیزها که با $\mathcal{C}(\omega)$ نشان داده می‌شود، بنویسیم:

$$\langle \tilde{x}(\omega) \tilde{x}(\omega') \rangle = \mathcal{C}(\omega) (2\pi) \delta(\omega + \omega'),$$

که در آن طیف افت‌خیزها به صورت زیر داده می‌شود:

$$\mathcal{C}(\omega) = 2k_B T \frac{\tilde{\Gamma}'(\omega)}{\omega^2 | -im\omega + \tilde{\Gamma}(\omega) |^2}.$$

در عمل معمولاً با سری‌های زمانی گسسته سروکار داریم. در این صورت و در فضای فوریه با مجموعه‌ای از فرکانس‌های گسسته مواجهیم. اگر اختلاف فرکانس بین دو فرکانس مجاز متوالی را با $\Delta\omega$ نشان دهیم، خواهیم داشت:

$$\langle |\tilde{x}(\omega)|^2 \rangle = \frac{2\pi}{\Delta\omega} \mathcal{C}(\omega).$$

۷.۴ رئولوژی شارهای ویسکوالاستیک*

از افت‌وخیزهای یک ذره آزمون می‌توان برای بررسی خواص رئولوژیک شارهای که ذره در آن غوطه‌ور است استفاده کرد. برای اینکه ببینیم چطور این کار امکان‌پذیر است، ابتدا به صورت مختصر در مورد خواص رئولوژیکی شارها صحبت می‌کنیم. خواص رئولوژیکی یک شار به تابع پاسخ آن شار داده می‌شود. در واقع با اعمال یک تنش برشی وابسته به زمان به شار، می‌توانیم جریان ایجادشده را بررسی کنیم. تابع پاسخ خطی شار، ضریب خطی است که جریان تولیدشده را به تنش وابسته می‌کند. معمولاً جریان ایجادشده در شار را با میزان نرخ کرنش حاصل‌شده نشان می‌دهیم. کرنش و نرخ کرنش اعمال‌شده را به ترتیب با γ و $\dot{\gamma}$ نشان می‌دهیم. تنش برشی را با σ نشان می‌دهیم. در حالت کلی تابع پاسخ به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' G(t-t') \gamma(t'),$$

که در آن $G(t-t')$ تابع پاسخ با ساختار علی است. در فضای فوریه داریم:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \tilde{G}(\omega) \tilde{\gamma}(\omega).$$

بررسی ۲ حالت ساده و بدیهی، آموزنده است. در یک شارۀ نیوتنی ساده که رابطۀ تنش-نرخ کرنش در آن به شکل $\sigma = \eta \dot{\gamma}$ است، تابع پاسخ فقط قسمت موهومی دارد و آن هم ویسکوزیته شارۀ را به صورت $\tilde{G} = 0 + i\tilde{G}'' = -i\omega\eta$ می‌دهد. از طرف دیگر در یک سیستم کشسان ساده که مدول برشی آن G_0 است، رابطۀ تنش - کرنش به صورت $\sigma = G_0\gamma$ است. در این صورت تابع پاسخ فقط قسمت حقیقی دارد که مدول برشی سیستم را به صورت $\tilde{G} = \tilde{G}' + 0 \times i = G_0$ می‌دهد.

بازگردیم به شارۀ ویسکوالاستیک که با تابع پاسخ $\tilde{G}$ مشخص می‌شود. اگر بخواهیم حرکت یک ذره آزمون در آن را بررسی کنیم، باید توجه کنیم که ضریب ثابت استوکس $\Gamma = 6\pi\eta a$ باید با چیزی جایگزین شود که در آن وشکسانی یک تابع پیچیده وابسته به فرکانس است. از تناظر با شارۀ نیوتنی، معلوم می‌شود که جایگزینی باید به صورت $\eta \rightarrow \tilde{\eta}(\omega) = \tilde{G}(\omega)/(-i\omega)$ انجام شود. این جایگزینی به صورتی انجام می‌شود که در معادلۀ حرکت ۵، قرار می‌دهیم:

$$\tilde{\Gamma}(\omega) = 6\pi a \frac{\tilde{G}(\omega)}{-i\omega}.$$

از رابطۀ ۱۱ دیده می‌شود که طیف قدرت افت‌وخیزهای ذره براونی به $\tilde{\Gamma}$ بستگی دارد. در واقع با مطالعه دقیق طیف قدرت افت‌وخیزها می‌توانیم تابع پاسخ مختلط شارۀ ویسکوالاستیک، $\tilde{G}(\omega) = \tilde{G}'(\omega) + i\tilde{G}''(\omega)$ را به دست آوریم.

۸.۴ دینامیک تصادفی: گسسته‌سازی

یادآوری می‌شود که معادلۀ لانژون در حدی که جمله اینرسی در مقابل جمله اتلافی بی‌اهمیت باشد به معادلۀ بیش‌میرا تبدیل می‌شود. می‌خواهیم معادلۀ لانژون بیش‌میرا را گسسته‌سازی کنیم، طوری که مناسب محاسبات کامپیوتری باشد. معادلۀ لانژون بیش‌میرا در حضور نیروی خارجی دلخواه $F(x)$ را در نظر بگیرید:

$$\dot{x} = \mu F + \mu \xi(t), \quad \langle \xi \rangle = 0, \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2\Gamma k_B T \delta(t - t').$$

برای سهولت تعریف می‌کنیم $u = \Gamma^{-1}F = \mu F$ و نیروی تصادفی را به صورت $\eta(t) = (1/\sqrt{2\Gamma k_B T})\xi(t)$ بازتعریف می‌کنیم. با در نظر گرفتن این متغیرهای جدید، شکل ساده‌شده معادلۀ لانژون به صورت زیر می‌شود:

$$\dot{x} = u(x) + \sqrt{2D}\eta(t), \quad \langle \eta \rangle = 0, \quad \langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \delta(t - t'),$$

در اینجا $D = \mu k_B T = k_B T/\Gamma$ ، ضریب پخش است. متغیرهای جدید به صورتی انتخاب شده‌اند که خواص تصادفی معادلۀ نهایی در یک ضریب پخش D ، خلاصه شده است.

آیا می‌توان ضریب پخش را وابسته به مکان در نظر گرفت؟ منظورمان این است که ضریب پخش را به صورت تابعی از مکان لحظه‌ای ذره براونی در نظر بگیریم. توجه کنید که در عمل، وابستگی مکانی ضریب پخش می‌تواند از طریق وابستگی مکانی دما یا ضریب اصطکاک یا هر دو داده شود. اینجا نمی‌خواهیم وارد جزئیات فیزیکی این موضوع شویم. می‌خواهیم به عنوان یک مسئله ریاضی و برای اینکه بحثمان عمومی‌تر باشد، معادلات گسسته را برای حالتی که قدرت نویز، یعنی $D(x(t))$ وابستگی مکانی داشته باشد بررسی کنیم. به این موضوع، نویز با قدرت وابسته به حالت گفته می‌شود.

بازگردیم به معادله لانژون و مفهوم نیروی تصادفی. توجه کنید که $\eta(t)$ تابعی پیوسته از زمان نیست. برای مفهوم سازی این نویز، می توان آن را به صورت یک سری نامتناهی از ضربه ها با بزرگی های تصادفی و فواصل زمانی تصادفی میان رخداد های متوالی تصور کرد. مدت زمان هر ضربه باید بسیار کوتاه باشد؛ در غیر این صورت، یک زمان همبستگی متناظر با این مدت زمان، در تابع همبستگی نویز اثر خواهد گذاشت. با تکیه بر حساب دیفرانسیل ایتو، معادله لانژون را می توان بر روی یک بازه زمانی کوتاه $\delta t = t_{n+1} - t_n$ گسسته سازی کرد تا شکلی مناسب برای محاسبات عددی به دست آید: ابتدا نتیجه گسسته سازی را برای حالتی که قدرت نویز ثابت است ارائه می کنیم (جزئیات در بخش بعدی):

$$x_{n+1} = x_n + u_n \delta t + \sqrt{2D} \sqrt{\delta t} \gamma_n, \quad \langle \gamma_n \rangle = 0, \quad \langle \gamma_n^2 \rangle = 1, \quad (12)$$

که در آن γ_n مجموعه ای از اعداد تصادفی با میانگین صفر و واریانس یک است و همچنین $u_n = u(x_n)$. رابطه بالا اجازه می دهد به صورت عددی معادله لانژون را تا تقریب مرتبه اول δt حل کنیم. کافی است مجموعه ای از اعداد تصادفی با واریانس واحد که با $\{\gamma_1, \gamma_2, \dots\}$ نشان داده شده اند تولید کنیم. در این صورت با کمک روابط بالا و شروع از یک مقدار معلوم اولیه برای x_1 ، مقادیر متغیر در لحظه های بعدی، یعنی $\{x_2, x_3, \dots\}$ به دست خواهند آمد.

مسئله نویز وابسته به حالت را در نظر بگیریم. ممکن است این سؤال پیش بیاید که آیا می توان معادله ای به شکل زیر نوشت:

$$\dot{x} = u(x) + g(x)\eta(t), \quad \sqrt{2D(x)} = g(x).$$

از دیدگاه ریاضی می دانیم که چنین معادله ای دچار ابهام در تعریف است. این ابهام از ترم موسوم به «نویز ضربی» $g(x)\eta(t)$ ناشی می شود. همان گونه که پیش تر گفتیم، $\eta(t)$ را می توان به صورت مجموعه ای از ضربه های تصادفی تفسیر کرد. توجه کنید که پس از هر ضربه، ذره به مکان جدیدی منتقل می شود. بنابراین مسئله این است که با عبارت $g(x)$ چه کنیم؟ باید مقدار $g(x)$ را قبل از پرش گرفت یا بعد از آن، یا شاید مقدار متوسط در طول پرش؟ این ابهام زمانی که به جزئیات فرآیند گسسته سازی وارد می شویم با وضوح بیشتری نمود پیدا می کند. معادله تصادفی بدون تعیین این موضوع ناقص است. ایتو و استراتونوویچ دو رویکرد متفاوت برای رفع این ابهام ارائه می کنند. در واقع ۲ دسته مختلف مساله مطرح می شود. جزئیات این دو روش (یا دقیق تر ۲ صورت بندی مختلف برای صورت مساله) در بخش بعدی بیان خواهد شد، ولی در اینجا نتیجه نهایی را ذکر می کنیم.

طبق روش ایتو، ترم نویز قبل از پرش و به صورت $g(x_n)$ ارزیابی می شود. در مقابل، استراتونوویچ از مقدار متوسط مکان برای محاسبه ترم نویز استفاده می کند: $g(\frac{x_{n+1} + x_n}{2})$. پیاده سازی عددی روش ایتو ساده است و مشابه حالت با D ثابت است. برای حالت ایتو، معادله گسسته به صورت زیر است:

$$x_{n+1} = x_n + u_n \delta t + g_n \sqrt{\delta t} \gamma_n, \quad \langle \gamma_n \rangle = 0, \quad \langle \gamma_n^2 \rangle = 1, \quad I$$

در حالت استراتونوویچ، وضعیت کمی متفاوت است. با استفاده از تکنیک های حساب تصادفی می توان نشان داد که حالت استراتونوویچ معادل با حالت ایتو است، با این تفاوت که یک ترم رانش اضافی $((1/2)\partial_x D(x))$

به آن افزوده می‌شود. بنابراین، معادله گسسته چنین است:

$$x_{n+1} = x_n + \left(u_n + \frac{1}{4} \partial_x g_n^2 \gamma_n^2 \right) \delta t + g_n \sqrt{\delta t} \gamma_n, \quad \langle \gamma_n \rangle = 0, \quad \langle \gamma_n^2 \rangle = 1, \quad S$$

جالب است که حالت استراتونوویچ مشابه حالت ایتو است اما با یک ترم رانش اضافی $\frac{1}{2} \partial_x D$. توجه شود:

$$\frac{1}{2} g g' = \frac{1}{4} \partial_x g^2 = \frac{1}{4} \partial_x (2D).$$

فراتر از حالت‌های ایتو و استراتونوویچ، می‌توان یک کلاس جدید از نویز ضربی تعریف کرد که به حالت ایزوترمال موسوم است. در این حالت مقدار نویز پس از پرش برابر با $(\sqrt{D(x_{n+1})})$ در نظر گرفته می‌شود [۳]. می‌توان نشان داد که حالت ایزوترمال معادل یک مسئله ایتو است اما با یک ترم رانش اضافی $(\partial_x D(x))$. معادله گسسته به صورت زیر است:

$$x_{n+1} = x_n + \left(u_n + \frac{1}{2} \partial_x g_n^2 \gamma_n^2 \right) \delta t + g_n \sqrt{\delta t} \gamma_n, \quad \langle \gamma_n \rangle = 0, \quad \langle \gamma_n^2 \rangle = 1, \quad IT$$

در نهایت اشاره می‌کنیم که وابستگی مکانی برای ضریب پخش چه عواقب ریاضی داشت. با در نظر گرفتن وابستگی مکانی برای ضریب پخش، با معادله لانژونی مواجه هستیم که هنوز از نظر ریاضی به صورت کامل تعریف نشده است. نکته این است که معادله لانژون برای قدرت نویز وابسته به مکان، از نظر ریاضی یک معادله کامل نیست و برای کامل شدن آن باید جزئیاتی به آن افزوده شود. برای کامل کردن صورت مسئله، نسخه‌های متعددی وجود دارد. دلیلی برای اینکه این نسخه‌ها به جواب‌های یکسان برسند نیست و هر کدام به نتایج متفاوتی می‌رسند. به این معنی که جواب‌های معادله لانژون متناظر با هر کدام از نسخه‌ها (ایتو، استراتونوویچ یا ...) خواص متفاوتی خواهد داشت. این موضوع در حد معادله‌های تعینی فوکر-پلانک و اسمولکوفسکی هم به وضوح دیده می‌شود. شکل معادله اسمولکوفسکی برای هر کدام از نسخه‌های بالا گفته شده در بخش بعدی آورده می‌شود.

در نهایت این سؤال وارد است که از نظر فیزیکی، کدام یک از این نسخه‌ها می‌تواند مناسب فرایندهای واقعی فیزیکی باشند؟ اینجا در صدد پاسخ دقیق به این سؤال نیستیم. فقط یادآوری می‌کنیم که وابستگی مکانی ضریب پخش می‌تواند از طریق وابستگی مکانی دما یا ضریب اصطکاک داده شود. نشان داده می‌شود که بسته به منشأ وابستگی مکانی ضریب پخش، یکی از نسخه‌های ایتو، استراتونوویچ یا ...، نسخه صحیح مورد نظر است.

۹.۴ برخی جزئیات مربوط به گسسته‌سازی*

در اینجا جزئیات مربوط به انتگرال‌هایی که شامل ترم‌های نویز هستند را ارائه می‌دهیم. معادله لانژون زیر را در نظر بگیرید:

$$\dot{x} = u(x) + g\eta(t), \quad \sqrt{2D(x)} = g(x) \quad \langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \delta(t - t').$$

ابتدا نشان می‌دهیم که چگونه می‌توان معادله لانژون را با g ثابت، روی یک بازه کوچک انتگرال‌گیری کرد:

$$\int_{t_n}^{t_{n+1}} \dot{x} dt' = \int_{t_n}^{t_{n+1}} u dt' + g \int_{t_n}^{t_{n+1}} \eta dt' \rightarrow x_{n+1} - x_n = u_n \delta t + g \sqrt{\delta t} \gamma_n,$$

که در آن تعریف کرده‌ایم:

$$\gamma_n = (1/\sqrt{\delta t}) \int_{t_n}^{t_{n+1}} \eta(t') dt'.$$

از آنجا که u یک تابع پیوسته است، انتگرال آن روی یک بازه کوچک خوش‌رفتار است و فرقی نمی‌کند که از u_n استفاده کنیم یا u_{n+1} . اما تابع نویز $\eta(t)$ پیوسته نیست، که همین امر منجر به چالش‌های اصلی ما در طول انتگرال‌گیری می‌شود. ابتدا توجه کنید که γ_n ها اعدادی گسسته با میانگین صفر هستند. ثانیاً، انتگرال‌گیری مستقیم نشان می‌دهد که:

$$\langle \gamma_n^2 \rangle = \frac{1}{\delta t} \int_{t_n}^{t_{n+1}} \int_{t_n}^{t_{n+1}} \langle \eta(t') \eta(t'') \rangle dt' dt'' = 1, \quad \langle \gamma_n \rangle = 0.$$

در اینجا مشاهده می‌کنیم که γ_n عددی از مرتبه $\mathcal{O}(1)$ است؛ این نشان می‌دهد که $\int_{t_n}^{t_{n+1}} \eta(t') dt' \sim \mathcal{O}(\sqrt{\delta t})$.

نویز پیوسته نیست اما انتگرال آن یک تابع پیوسته است. فرایند وینر Wiener Process به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$W(t) = \int_0^t dt' \eta(t') = \int dW,$$

فرایند وینر یک فرایند تصادفی با گام‌های مستقل و توزیع گاوسی است؛ $W(t)$ در همه جا پیوسته اما در هیچ جا مشتق‌پذیر نیست. برای یک بازه کوچک می‌توان آن را به صورت زیر نوشت:

$$\int_{t_n}^{t_{n+1}} dt' \eta(t') = \int dW = (W_{n+1} - W_n) = \sqrt{\delta t} \gamma_n,$$

اکنون انتگرال‌گیری از معادله لانژون را با ضریب پخش وابسته به حالت $\sqrt{2D(x)} = g(x)$ در نظر می‌گیریم:

$$x_{n+1} - x_n = u_n \delta t + \int_{t_n}^{t_{n+1}} g(x(t')) \eta(t') dt', \quad (13)$$

حال تلاش می‌کنیم ببینیم تا چه حد می‌توانیم انتگرال‌گیری روی یک تابع نویز غیرپیوسته را پیش ببریم. در عبارت زیر انتگرال، بسط می‌دهیم:

$$g(x(t')) = g(x_n + (x(t') - x_n)) = g(x_n) + (x(t') - x_n)g'(x_n) + \dots,$$

از نمادهای $g_n = g(x_n)$ و $g'_n = (d/dx)g(x_n)$ استفاده می‌کنیم، آنگاه:

$$\int g(x(t'))\eta(t')dt' = g_n\sqrt{\delta t}\gamma_n + g'_n \int (x(t') - x_n)\eta(t')dt' + \dots,$$

با جایگذاری در رابطه قبلی خواهیم داشت:

$$x_{n+1} - x_n = u_n\delta t + g_n\sqrt{\delta t}\gamma_n + g'_n \int_{t_n}^{t_{n+1}} (x(t') - x_n)\eta(t')dt',$$

می‌توانیم از روش تکرار برای حل این معادله انتگرالی استفاده کنیم. پیش از آن، توجه داریم که برای زمان‌های ظاهر شده در معادله داریم: $t_n < t' < t_{n+1}$ پس می‌توان نوشت:

$$x(t') - x_n = u_n(t' - t_n) + g_n \int_{t_n}^{t'} \eta(t'')dt'' + \dots$$

اکنون تکرار کرده و بزرگ‌ترین ترم‌ها را نگه می‌داریم:

$$x_{n+1} - x_n = u_n\delta t + g_n\sqrt{\delta t}\gamma_n + g_n g'_n \int_{t_n}^{t_{n+1}} \eta(t')dt' \int_{t_n}^{t'} dt'' \eta(t'') + \dots$$

برای ادامه، باید با انتگرال زیر مواجه شویم:

$$\mathcal{I} = \int_{t_n}^{t_{n+1}} \eta(t')dt' \int_{t_n}^{t'} dt'' \eta(t'') = \int_{t_n}^{t_{n+1}} dt' \eta(t') \sqrt{t' - t_n} \gamma_n = \gamma_n \int_{t_n}^{t_{n+1}} dt' \eta(t') \sqrt{t' - t_n},$$

با توجه به ویژگی‌های تابع نویز که تعریف کردیم، انتگرالی مشابه انتگرال فوق تعریف نشده است. برای پیشروی بیشتر، نیاز داریم اطلاعات جدیدی به مسئله اضافه کنیم. سه انتخاب متفاوت عبارتند از:

$$\int_{t_n}^{t_{n+1}} dt' \eta(t') f(t') = \begin{cases} f(x_n)\sqrt{\delta t}\gamma_n & \text{I} \\ f(\frac{x_n+x_{n+1}}{2})\sqrt{\delta t}\gamma_n & \text{S} \\ f(x_{n+1})\sqrt{\delta t}\gamma_n & \text{IT}, \end{cases} \quad (14)$$

که در آن سه انتخاب ایتو (Ito)، استراتونوویچ (Stratonovich) و ایزوترمال (Isothermal) مشخص شده‌اند. در این صورت انتگرال $\mathcal{I}$ به صورت زیر داده می‌شود:

$$\mathcal{I} = \begin{cases} 0 & \text{I} \\ \frac{1}{2}\gamma_n^2\delta t & \text{S} \\ \gamma_n^2\delta t & \text{IT}. \end{cases}$$

حال با جمع‌بندی همه موارد خواهیم داشت:

$$x_{n+1} - x_n = (u_n + \alpha \gamma_n^2 g_n g'_n) \delta t + g_n \sqrt{\delta t} \gamma_n,$$

که در آن $\alpha = 0$ برای حالت ایتو، $\alpha = 1/2$ برای استراتونوویچ و $\alpha = 1$ برای حالت‌های ایزوترمال است. این معادله آخر، روش میلشتاین Milstein scheme برای انتگرال‌گیری از یک معادله دیفرانسیل تصادفی است.

در نهایت، توجه کنید که از همان ابتدا هم می‌توانستیم انتگرال نويز را با کمی ساده انگاری مانند معادله ۱۳ بنویسیم:

$$\int_{t_n}^{t_{n+1}} g(x(t')) \eta(t') dt' = \begin{cases} g_n \sqrt{\delta t} \gamma_n & \text{I} \\ g(\frac{x_n + x_{n+1}}{2}) \sqrt{\delta t} \gamma_n & \text{S} \\ g_{n+1} \sqrt{\delta t} \gamma_n & \text{IT}, \end{cases} \quad (15)$$

که این کار نیز با سرعت ما را به همان نتایج قبلی می‌رساند. یک خاصیت مهم در روش ایتو رابطه زیر است:

$$\langle \int_{t_n}^{t_{n+1}} g(x(t')) \eta(t') dt' \rangle = \sqrt{\delta t} \langle g_n \gamma_n \rangle = 0, \quad \text{I.}$$

این موضوع از آنجا ناشی می‌شود که در رابطه بالا، g_n به γ_{n-1} بستگی دارد و آن هم با γ_n همبستگی ندارد و نتیجه میانگین‌گیری صفر می‌شود. رابطه‌ای مشابه رابطه بالا برای روش استراتونوویچ وجود ندارد. در روش استراتونوویچ، تابع $g(\frac{x_n + x_{n+1}}{2})$ وارد می‌شود که آن هم به γ_n بستگی دارد. در نتیجه میانگین آن صفر نمی‌شود و بسته به شرایط باید با دقت مقدار آن محاسبه شود.

قراردادهای انتگرال‌گیری ایتو و استراتونوویچ معمولاً با نمادهای زیر نمایش داده می‌شوند:

$$\int_0^t g(x(t')) \eta(t') dt' = \begin{cases} \int_0^t g \cdot dW = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \sum_{k=0}^N g(x_k) [W(t_k + \Delta t) - W(t_k)], & \text{I} \\ \int_0^t g \circ dW = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \sum_{k=0}^N g(\frac{x_{k+1} + x_k}{2}) [W(t_k + \Delta t) - W(t_k)], & \text{S} \end{cases}$$

که در آن $t = N\Delta t$ و همچنین فرایند وینر به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$W(t) = \int_0^t dt' \eta(t') = \int dW.$$

خاصیت میانگین صفر در روش ایتو را به صورت زیر می‌نویسیم:

$$\langle \int_0^t g \cdot dW \rangle = 0.$$

۱۰.۴ لم ایتو*

یک متغیر تصادفی $x(t)$ و یک تابع دلخواه $f(x(t))$ از آن متغیر تصادفی را در نظر بگیرید. متغیر تصادفی $x(t)$ طبق معادله دیفرانسیل تصادفی زیر تحول می‌یابد:

$$\dot{x} = u(x) + g(x)\eta(t), \quad g = \sqrt{2D} \quad \langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \delta(t - t').$$

که در آن $\eta(t)$ یک نویز سفید است. هدف ما استخراج معادله دیفرانسیل تصادفی است که $f(x)$ در آن صدق می‌کند. یک تصویر ساده بر اساس قاعده زنجیره‌ای، $\dot{f} = f'\dot{x}$ ، که در آن تابع f' در متغیر تصادفی $\dot{x}$ ضرب شده، پیشنهاد می‌دهد که ممکن است با ابهامی مشابه آنچه قبلاً برای نویز ضربی داشتیم، مواجه شویم. این ابهام صرفاً از وابستگی صریح g به x ناشی نمی‌شود و به وابستگی f' به x بستگی دارد. با این حال، برای عمومی‌تر شدن موضوع، در ادامه وابستگی مکانی برای $g(x)$ نیز در نظر گرفته می‌شود. برای ورود به جزئیات، با قوانین گسسته برای x شروع می‌کنیم:

$$\begin{cases} x_{n+1} = x_n + u_n \delta t + g(x_n) \gamma_n \sqrt{\delta t}, & I, \\ x_{n+1} = x_n + u_n \delta t + g\left(\frac{x_{n+1} + x_n}{2}\right) \gamma_n \sqrt{\delta t}, & S, \end{cases} \quad (16)$$

برای استخراج معادلات گسسته برای f ، با یک رابطه متقارن شروع می‌کنیم:

$$f_{n+1} = f_n + f'\left(\frac{x_{n+1} + x_n}{2}\right)(x_{n+1} - x_n). \quad (17)$$

توجه کنید در این مرحله هیچ ابهامی در نوشتن رابطه گسسته بالا نیست و با صورت های غیر متقارن هم می‌توانستیم شروع کنیم. برای مورد S (استراتونویچ)، خواهیم داشت:

$$f_{n+1} = f_n + f'\left(\frac{x_{n+1} + x_n}{2}\right) \left(u\left(\frac{x_{n+1} + x_n}{2}\right) \delta t + g\left(\frac{x_{n+1} + x_n}{2}\right) \gamma_n \sqrt{\delta t} \right), \quad S \quad (18)$$

توجه داشته باشید که برای u ، محاسبه آن در نقطه میانی یا هر نقطه دیگری اهمیت چندانی ندارد. ما صرفاً معادله فوق را به شکلی فشرده‌تر می‌نویسیم:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} \circ dx, \quad S$$

به بیان دیگر، ضرب استراتونویچ که با علامت دایره مشخص شده، متناظر با گسسته سازی است که در آن کمیات بصورت متقارن و در میان بازه محاسبه می‌شوند. دقیق‌ترش این است: اگر خواستیم ضرب استراتونویچ دو تابع $A \circ B$ را گسسته سازی کنیم، آنها را در مقدار میانی و بصورت متقارن محاسبه می‌کنیم:

$$A \circ B \rightarrow A\left(\frac{x_{n+1} + x_n}{2}\right) B\left(\frac{x_{n+1} + x_n}{2}\right).$$

همچنین توجه کنید که نتیجه فوق برای حالت کلی‌تر با وابستگی صریح زمانی g ، یعنی وقتی که $\partial_t g \neq 0$ ،

به صورت زیر تعمیم داده می شود:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x} \circ \frac{dx}{dt} + \partial_t f, \quad S$$

جالب است که مورد S ساختار رسمی قاعده زنجیره ای را حفظ می کند.
برای استخراج معادله برای حالت I (ایتو)، توجه داریم که:

$$f'\left(\frac{x_{n+1} + x_n}{2}\right) = f'(x_n + \frac{x_{n+1} - x_n}{2}) = f'_n + f''_n \times \frac{x_{n+1} - x_n}{2} + \dots$$

سپس از معادله ۱۷ خواهیم داشت:

$$f_{n+1} = f_n + (f'_n + f''_n \times \frac{x_{n+1} - x_n}{2})(x_{n+1} - x_n),$$

با وارد کردن اطلاعات مربوط به حالت I، به دست می آوریم:

$$f_{n+1} = f_n + f'_n(u_n \delta t + g_n \gamma_n \sqrt{\delta t}) + \frac{1}{2} f''_n g_n^2 \gamma_n^2 \delta t, \quad I, \quad (19)$$

ما معمولاً از یک نمادگذاری ساده برای بیان نتیجه فوق استفاده می کنیم:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} \cdot dx + \frac{1}{2} g^2 f'' dt, \quad I.$$

ضرب ایتو دو تابع با نماد نقطه و بصورت $A \cdot B$ تعریف شده است و اگر خواستیم آن را گسسته سازی کنیم، آنها را در مقدار آغازین محاسبه می کنیم:

$$A \cdot B \rightarrow A(x_n)B(x_n).$$

نتیجه فوق برای حالت کلی تر با وابستگی صریح زمانی g ، یعنی وقتی که $\partial_t g \neq 0$ ، به صورت زیر تعمیم داده می شود:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x} \cdot \frac{dx}{dt} + \frac{1}{2} g^2 f'' + \partial_t f, \quad I.$$

بحث بیشتر: ما پیش از این در مورد حالت $g'(x) \neq 0$ بحث کرده بودیم. در آن مورد مشخص شد که تفاوت واقعی بین دستورالعمل های ایتو (I) و استراتونوویچ (S) وجود دارد، به این معنی که هر یک از آنها می تواند به راه حل هایی با نتایج متفاوت برای $x(t)$ منجر شود (رجوع کنید به معادلات ۱۶). آنجا با وارد کردن وابستگی مکانی برای تابع $g(x)$ ، مسئله هنوز به لحاظ ریاضی تعریف کاملی نداشت. نسخه های ایتو و استراتونوویچ، پیشنهاد های متفاوتی برای کامل کردن صورت مسئله بودند که نهایتاً به نتایج متفاوتی هم می رسیدند.

در مورد وابستگی مکانی تابع $f(x)$ موضوع چیز دیگری است. دو دستورالعمل گسسته متفاوت برای ارزیابی وابستگی زمانی تابع $f(x(t))$ وجود دارد (روابط ۱۹ و ۱۸). با این حال، هر دو دستورالعمل در نهایت باید نتیجه یکسانی بدهند. به عبارت دیگر، ابهام در تعیین معادله $f(x)$ که از ابتدا به آن اشاره شد یک

ابهام واقعی نیست و هر دو روش باید به یک نتیجه برسند.
 بار دیگر: ایتو و استراتونوویچ دو روش مختلف برای گسسته‌سازی و محاسبه $\partial_x f \times dx$ می‌دهند ولی نتایج نهایی که برای محاسبه df/dt ارایه شده‌اند، عملاً با هم برابر می‌شوند.
 خلاصه موضوعات بالا به صورت نمادین در رابطه زیر جمع شده است:

$$S = I + \text{drift} = I + \frac{1}{2}g^2 f'',$$

که در آن حاصل ضرب‌های ایتو و استراتونوویچ به صورت زیر تعریف شده‌اند:

$$S = \frac{\partial f}{\partial x} \circ \frac{dx}{dt}, \quad I = \frac{\partial f}{\partial x} \cdot \frac{dx}{dt}.$$

۵ معادله‌های کرامرز، فوکر-پلانک، اسمولکوفسکی

معادله لانژون یک توصیف میکروسکوپی برای حرکت براونی ارائه می‌دهد. در مقابل آن، پدیده پخش و مشاهده چگالی ذرات یک توصیف بزرگ‌مقیاس ارائه می‌کند. در قسمت‌های قبلی به صورت پدیده‌شناختی در مورد معادله پخش که تابع چگالی احتمال در آن صدق می‌کند صحبت کردیم. با توجه به درجات آزادی مکان و تکانه ذره می‌توان انواع مختلفی از توابع چگالی احتمال تعریف کرد. مثلاً $\Phi(x, p, t)$ تابع چگالی احتمال این است که ذره براونی در لحظه t دارای تکانه p و مکان x باشد. $\Psi(p, t)$ تابع چگالی احتمال این است که ذره براونی در لحظه t دارای تکانه p باشد. همچنین $\mathcal{C}(x, t)$ تابع چگالی احتمال این است که ذره براونی در لحظه t دارای مکان x باشد. ارتباط یک‌به‌یکی بین معادله تصادفی لانژون و معادلاتی که توابع توزیع در آنها صدق می‌کنند وجود دارد. می‌توان از معادله لانژون شروع کرد و معادلات تحولی توابع احتمال را به دست آورد. در این قسمت نشان می‌دهیم چگونه این کار امکان‌پذیر است. البته عکس این موضوع، یعنی رسیدن از توصیف احتمالی تابع توزیع به توصیف تصادفی معادله لانژون هم امکان‌پذیر است. این موضوع دوم هدف بحث ما نیست.

۱.۵ کرامرز

ذره‌ای را در نظر بگیرید که در یک شاره و با ضریب اصطکاک Γ غوطه‌ور است. علاوه بر این، نیروهای تصادفی ناشی از برخوردهای تصادفی مولکول‌های آب نیز به آن وارد می‌شود. معادله لانژون برای حرکت این ذره را به صورت زیر می‌نویسیم:

$$\dot{p} = -\frac{\Gamma}{m}p - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} + \xi = -\Gamma \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} + \xi, \quad \langle \xi(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2\Gamma k_B T \delta(t-t'). \quad (20)$$

هامیلتونی این ذره $\mathcal{H}(x, p) = p^2/2m + U(x)$ ، شامل انرژی جنبشی و پتانسیل خارجی است. تابع چگالی احتمال این ذره در فضای فاز را با $\Phi(x, p, t)$ نشان می‌دهیم. این تابع توزیع طبق تعریف از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\Phi(x, p, t | x_0, p_0, 0) = \langle \delta(x - x(t)) \delta(p - p(t)) \rangle |_{x(0)=x_0, p(0)=p_0}.$$

در رابطه بالا شرایط اولیه به صورت صریح در تعریف و نمادگذاری مربوطه وارد شده و تابع چگالی احتمال Φ به صورت یک تابع احتمال شرطی (شرط اولیه) در نظر گرفته شده است. Φ تابع چگالی احتمال بودن در یک نقطه خاص (x, p) فضای فاز است، به شرطی که در لحظه اول در نقطه (x_0, p_0) بوده باشد. در لحظه دلخواه t ذره فقط تکانه و مکانی می تواند داشته باشد که روی مسیر حرکت در فضای فاز قرار داشته باشد و میانگین روی تابع نوین انجام می شود.

احتمال اینکه ذره در لحظه $t + \delta t$ در یک نقطه مشخص و دلخواه از فضای فاز باشد برابر است با احتمال اینکه در لحظه قبل تر، یعنی در لحظه t در هر نقطه دیگری از فضای فاز بوده ضرب در احتمال گذار از آن نقطه تا نقطه دلخواه:

$$\Phi(x, p, t + \delta t | x_0, p_0, 0) = \int dx' \int dp' \Phi(x, p, t + \delta t | x', p', t) \Phi(x', p', t | x_0, p_0, 0). \quad (21)$$

در واقع ذره در گذار از نقطه x_0 تا x از نقطه میانی x' عبور می کند. روی تمامی نقاط میانی، آنهایی که از نظر زمانی امکان پذیر است، جمع بسته شده است. همین بحث در مورد انتگرال روی تکانه های میانی هم صادق است.

طبق تعریف قبلی، احتمال گذار در زمان بی نهایت کوچک δt برابر است با:

$$\Phi(x, p, t + \delta t | x', p', t) = \langle \delta(x - x(t + \delta t)) \delta(p - p(t + \delta t)) \rangle |_{x(t)=x', p(t)=p'}. \quad (22)$$

برای محاسبه احتمال بالا، سعی می کنیم معادلات حرکت در فضای فاز را به صورت زیر بازنویسی کرده:

$$\dot{p} = -\Gamma \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} + \xi, \quad \dot{x} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p},$$

سپس معادلات حرکت برای یک بازه بی نهایت کوچک زمانی بازنویسی کنیم:

$$\begin{cases} p(t + \delta t) = p' + \delta t \left(-\Gamma \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \right) + \int_t^{t+\delta t} dt_1 \xi(t_1), \\ x(t + \delta t) = x' + \delta t \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}, \end{cases}$$

اکنون توابع دلتای دیراک مورد نیاز به صورت زیرند:

$$\begin{cases} \delta(p - p(t + \delta t)) = \delta \left(p - p' - \delta t \left(-\Gamma \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \right) - \int_t^{t+\delta t} dt_1 \xi(t_1) \right) \\ \delta(x - x(t + \delta t)) = \delta \left(x - x' - \delta t \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \right), \end{cases}$$

آنها را بر حسب کمیات کوچک متناسب با δt بسط تیلور می دهیم و اولین جملات غیر صفر را نگاه می داریم:

$$\delta(p - p(t + \delta t)) = \left(1 + \delta t \left(-\Gamma \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \right) \partial_{p'} + W \partial_{p'} + \frac{1}{2} W^2 \partial_{p'}^2 + \dots \right) \delta(p - p') \quad (23)$$

که در آن $W = \int_t^{t+\delta t} \xi(t_1) dt_1$ توجه کنید که:

$$\langle W \rangle = 0, \quad \langle W^2 \rangle = \int_t^{t+\delta t} \int_t^{t+\delta t} dt_1 dt_2 \langle \xi(t_1) \xi(t_2) \rangle = 2\Gamma k_B T \delta t.$$

همچنین بسط تیلور زیر را هم داریم:

$$\delta(x - x(t + \delta t)) = \left(1 + \delta t \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \partial_{x'} + \dots \right) \delta(x - x') \quad (24)$$

به این صورت دو رابطه اخیر، یعنی روابط ۲۳ و ۲۴ را در رابطه ۲۲ قرار داده و میانگین‌گیری زمانی را هم انجام می‌دهیم. به این صورت احتمال گذار بی‌نهایت کوچک به صورت زیر می‌شود:

$$\begin{aligned} \Phi(x, p, t + \delta t | x', p', t) &= (1 + \delta t [\partial_p \mathcal{H} \partial_{x'} - (\Gamma \partial_p \mathcal{H} + \partial_x \mathcal{H}) \partial_{p'} + \Gamma k_B T \partial_{p'}^2]) \\ &\times \delta(x - x') \delta(p - p'), \end{aligned}$$

نتیجه بالا را در رابطه ۲۱ قرار داده و انتگرال روی مکان و تکانه را با روش جزء به جزء گرفته و در نهایت حد $\delta t \rightarrow 0$ را می‌گیریم. نتیجه نهایی معادله دیفرانسیلی می‌شود که تابع توزیع در آن صدق می‌کند. تابع توزیع در معادله‌ای که به معادله کرامرز موسوم است صدق می‌کند:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Phi(x, p, t) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \Phi \right) + \frac{\partial}{\partial p} \left(-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \Phi \right) &= \Gamma k_B T \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{1}{k_B T} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} + \frac{\partial}{\partial p} \right) \Phi \\ &= -\frac{\partial}{\partial p} j_{\text{fd}}, \end{aligned} \quad (25)$$

که در آن $j_{\text{fd}} = -\Gamma \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} + k_B T \frac{\partial}{\partial p} \right) \Phi$ توجه کنید که در صورتی که از نیروهای تصادفی و اصطکاک صرف‌نظر کنیم، یعنی در حد $j_{\text{fd}} = 0$ ، معادله اخیر، بسیار شبیه معادله بولتزمن است. معادله بولتزمن، معادله‌ای است که تابع توزیع تک‌ذره‌ای در یک سامانه برهم‌کنشی در آن صدق می‌کند. موضوع این است که در اینجا انتگرال برخورد که در معادله بولتزمن ظاهر می‌شود، سوی راست رابطه بالا، شکل خاصی به خود گرفته است.

در حضور نیروهای تصادفی و اصطکاک، معادله توصیف‌کننده تابع توزیع تقارن وارونی زمان ندارد. این معادله قادر است تا نحوه به تعادل رسیدن ذره برآونی با محیط اطرافش را نشان دهد. در زمان‌های طولانی که سامانه به تعادل می‌رسد تابع توزیع تعادلی به شکل زیر می‌شود:

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

۲.۵ فوکر-پلانک

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

زیر به دست آید:

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi(p, t) + \frac{\partial}{\partial p} \left(-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x}\Psi - \Gamma \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}\Psi - \Gamma k_B T \frac{\partial}{\partial p}\Psi \right) = 0, \quad (26)$$

سعی کنید معادله فوکر-پلانک را از ابتدا و با همان روشی که معادله کرامرز به دست آمد استخراج کنید. یعنی قرار دهید $\Psi(p, t) = \langle \delta(p - p(t)) \rangle$ ، معادله تحول تکانه در حدی که نیروی خارجی وابسته به مکان نیست را نوشته و روش قبلی را تکرار کنید. آیا می دانید برای حالتی که نیرو به مکان وابسته است چه مشکلی پیش می آید؟ چرا در این مورد نمی توان یک معادله ساده و مرتبه اول زمانی برای تابع توزیع به دست آورد؟ در قسمت بعدی سؤالی مشابه پرسیده می شود و پاسخش نیز آورده می شود. توضیحات آنجا روشنتر است.

۳.۵ اسمولکوفسکی

باز همان ذره براونی، این بار تابع توزیع مکان $\mathcal{C}(x, t)$ مورد نظر است. دینامیک این تابع توزیع در چه رابطه ای صدق می کند؟ می دانیم که $\mathcal{C}(x, t) = \int dp \Phi(x, p, t)$. در این مورد کار سخت تر از آن است که با انتگرال گیری از طرفین معادله کرامرز به سهولت معادله تحولی به دست آید. برای دیدن مشکل، یک بار مستقیماً از طرفین معادله کرامرز و بار دیگری ابتدا با ضرب طرفین آن در تکانه، روی متغیر تکانه انتگرال می گیریم، خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} \partial_t \mathcal{C} + \frac{\partial}{\partial x} \left\langle \frac{p}{m} \right\rangle &= 0 \\ \partial_t \langle p \rangle + \partial_x \left\langle \frac{p^2}{m} \right\rangle + \partial_x \mathcal{H} \mathcal{C} &= -\frac{\Gamma}{m} \langle p \rangle, \end{aligned} \quad (27)$$

که در آن $\langle p^m \rangle = \int dp \Phi p^m$. واضح است که با این کار نمی توان یک معادله دیفرانسیل مرتبه اول زمانی برای تابع توزیع $\mathcal{C}$ به دست آورد. مسئله به این مربوط می شود که در حضور اینرسی، ذره براونی حافظه دارد و دینامیک متغیر مکان آن ذره مارکوفی نیست و قاعدتاً در معادلات پیچیده تری (مثلاً معادلات انتگرالی) صدق می کند. جالب است توجه کنید که علی رغم مارکوفی نبودن متغیر مکان، متغیرهای فضای فاز در هر صورت مارکوفی هستند. در واقع یک سامانه غیرمارکوفی را با افزودن درجات آزادی بیشتر، می توان مارکوفی کرد. بازگردیم به درجه آزادی غیرمارکوفی مکان، در یک حد مسئله ساده می شود. در حد فوق میرا، اثرهای حافظه ای نداریم و سامانه مارکوفی شده و کار ساده تر است. در این حد می توان یک معادله درجه یک برای تابع توزیع به دست آورد. در حد اصطکاک زیاد و اینرسی ناچیز $\Gamma/m \rightarrow \infty$ ، مطابق رابطه دوم، میانگین توان اول تکانه، به سرعت به مقدار تعادلی اش خواهد رسید. در این شرایط می توانیم تقریباً قرار دهیم: $\partial_t \langle p \rangle \rightarrow 0$. اگر فرض کنیم در این حالت تابع احتمال رابطه ای به فرم زیر داشته باشد:

$$\Phi(x, p) = \mathcal{C}(x) e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}}$$

می‌توانیم میانگین توان دوم تکانه را هم به تقریب قرار دهیم: $\langle \frac{p^2}{m} \rangle \sim k_B T \mathcal{C}$. در این صورت، معادلهٔ اسمولکوفسکی یا فوکر-پلانک مربوط به تابع توزیع مکان به صورت زیر می‌شود:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{C}(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial U}{\partial x} \mathcal{C}(x, t) - \frac{k_B T}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial x} \mathcal{C}(x, t) \right) = 0. \quad (28)$$

به عنوان یک مثال آموزنده، می‌توانیم معادلهٔ اخیر را به صورت مستقیم و با شروع از معادلهٔ بیش‌میرا به دست آوریم. معادلهٔ لانژون در حد بیش‌میرا به صورت زیر است:

$$\dot{x} = -\Gamma^{-1} \partial_x U + \Gamma^{-1} \xi.$$

تابع چگالی احتمال طبق تعریف برابر است با:

$$\mathcal{C}(x, t | x_0, t_0) = \langle \delta(x - x(t)) \rangle |_{x(0)=x_0},$$

و مطابق شرط مارکوفی داریم:

$$\mathcal{C}(x, t + \delta t | x_0, t_0) = \int dx' \mathcal{C}(x, t + \delta t | x', t) \mathcal{C}(x', t | x_0, t_0)$$

طبق تعریف قبلی می‌نویسیم:

$$\mathcal{C}(x, t + \delta t | x', t) = \langle \delta(x - x(t + \delta t)) \rangle |_{x(t)=x'}$$

شکل گسستهٔ معادلهٔ حرکت بیش‌میرا می‌شود:

$$x(t + \delta t) = x' - \delta t \Gamma^{-1} \partial_x U + \Gamma^{-1} W,$$

اکنون تابع مورد نیاز را برای δt بسیار کوچک بسط تیلور می‌دهیم:

$$\delta(x - x(t + \delta t)) = \left(1 - \delta t \Gamma^{-1} \partial_x U \partial_{x'} + \Gamma^{-1} W \partial_{x'} + \frac{1}{2} \Gamma^{-1} W^2 \partial_{x'}^2 + \dots \right) \delta(x - x'),$$

که در آن $W = \int dt_1 \xi(t_1)$ قبلاً تعریف شده بود. با جایگذاری این نتیجه در روابط بالا و محاسبهٔ انتگرال‌های مکانی با روش جزء‌به‌جزء به رابطهٔ زیر می‌رسیم:

$$\mathcal{C}(x, t + \delta t | x_0, t_0) = \mathcal{C}(x, t | x_0, t_0) + \delta t \Gamma^{-1} \partial_x (\partial_x U \mathcal{C} + k_B T \partial_x \mathcal{C}),$$

در حد $\delta t \rightarrow 0$ این همان معادلهٔ دیفرانسیل اسمولکوفسکی است که پیش از این به دست آمده بود:

$$\partial_t \mathcal{C} = \Gamma^{-1} \partial_x (\partial_x U \mathcal{C} + k_B T \partial_x \mathcal{C}),$$

محاسبات بالا با فرض ثابت بودن Γ و T به دست آمد. اگر این کمیات وابسته به مکان باشند، کارمان سخت تر است. این حالت ها متناظر با ضریب پخش وابسته به مکان است که پیش از این و در بخش معادله لانژون بحث شد. در واقع تغییر اساسی در شکل گسسته معادله بیش میرا وارد می شود. با تکرار محاسباتی شبیه بالا، شکل معادلات اسمولکوفسکی متناظر با نسخه های ایتو و اسمولکوفسکی برای معادله لانژون به دست خواهد آمد؟ آنجا تنها به نتایج نهایی اکتفا می شود. برای ارائه نتایج اجازه دهید معادله لانژون را بر حسب ضریب پخش و به صورت متداول زیر بازنویسی کنیم:

$$\dot{x} = u(x) + g(x)\eta(t), \quad \sqrt{2D(x)} = g(x), \quad u = -\Gamma^{-1}\partial_x U, \quad \langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \delta(t - t').$$

معادله اسمولکوفسکی مربوطه در نسخه های مختلف به صورت زیر می شوند:

$$\begin{aligned} \partial_t \mathcal{C} + \partial_x (u\mathcal{C} - D\partial_x \mathcal{C}) &= 0, & \text{uniform D} \\ \partial_t \mathcal{C} + \partial_x (u\mathcal{C} - \partial_x(D\mathcal{C})) &= 0, & \text{I} \\ \partial_t \mathcal{C} + \partial_x \left((u + \frac{1}{2}\partial_x D)\mathcal{C} - \partial_x(D\mathcal{C}) \right) &= 0, & \text{S} \\ \partial_t \mathcal{C} + \partial_x ((u + \partial_x D)\mathcal{C} - \partial_x(D\mathcal{C})) &= 0, & \text{IT} \end{aligned} \quad (29)$$

۶ معادله اسمولکوفسکی: لم ایتو

لم ایتو که پیشتر گفته شد، روشی جایگزین برای محاسبه تابع توزیع است. توجه کنیم که تابع توزیع بصورت زیر تعریف می شود:

$$\mathcal{C}(x, t) = \langle \delta(x - x(t)) \rangle = \langle \rho(x(t)) \rangle, \quad \rho(x(t)) = \delta(x - x(t)),$$

اکنون تغییرات تابع $\rho(x(t))$ را با روش ایتو محاسبه کنیم:

$$\begin{aligned} d\rho &= \frac{\partial \rho}{\partial x(t)} \cdot dx + \frac{1}{2} g_t^2 \gamma_t^2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x(t)^2} dt \\ &= -\frac{\partial \rho}{\partial x} \cdot dx + \frac{1}{2} g_t^2 \gamma_t^2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} dt, \end{aligned} \quad (30)$$

که در آن از اتحاد $\partial_{x(t)} \rho = -\partial_x \rho$ استفاده شده است. اکنون برای ادامه محاسبه دو انتخاب برای dx داریم. انتخاب ایتو یا استراتونویچ. بالاتر انتخابمان برای محاسبه $d\rho$ ایتو بود، انتخاب dx مستقل از آن است و به هر صورتی می تواند باشد. با این حال با ایتو ادامه می دهیم. انتخاب ایتو به این صورت است:

$$dx = u_t dt + g_t \gamma_t \sqrt{dt}. \quad (31)$$

با این انتخاب، ادامه محاسبه می‌شود:

$$d\rho = -\frac{\partial\rho}{\partial x} \cdot (u_t dt + g_t \gamma_t \sqrt{dt}) + \frac{1}{2} g_t^2 \gamma_t^2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} dt,$$

میانگین طرفین رابطه بالا را بگیریم. برای سمت چپ داریم:

$$\langle d\rho \rangle = \langle \delta(x - x(t + dt)) - \delta(x - x(t)) \rangle = \partial_t \mathcal{C} dt,$$

جملات سمت راست را بصورت زیر بنویسیم:

$$-\langle \frac{\partial\rho}{\partial x} u_t \rangle dt = -\frac{\partial}{\partial x} \langle \delta(x - x_t) u_t \rangle dt = -\frac{\partial}{\partial x} (\langle \delta(x - x_t) \rangle u(x)) dt = -\partial_x (\mathcal{C} u) dt,$$

$$\langle \frac{\partial\rho}{\partial x} g_t \gamma_t \rangle \sqrt{dt} = \frac{\partial}{\partial x} \langle \delta(x - x_t) g_t \gamma_t \rangle \sqrt{dt} = \frac{\partial}{\partial x} \langle \delta(x - x_t) g_t \rangle \langle \gamma_t \rangle \sqrt{dt} = 0,$$

توجه کنید که x_t و g_t از γ_t مستقل هستند. آنها به γ_{t-dt} وابسته‌اند.

$$\langle \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} g_t^2 \gamma_t^2 \rangle dt = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \langle \delta(x - x_t) g_t^2 \rangle \langle \gamma_t^2 \rangle dt = \partial_x^2 (\mathcal{C} g^2) dt,$$

با ترکیب نتایج بالا می‌رسیم به:

$$\partial_t \mathcal{C} + \partial_x (u \mathcal{C} - \partial_x (D(x) \mathcal{C})) = 0, \quad D = \frac{1}{2} g^2, \quad \text{I.} \quad (32)$$

حال آموزنده است محاسبات را با حساب استراتونویچ دنبال کنیم. انتخاب ایتو در رابطه ۳۰ را نگاه داشته و انتخاب ایتو در رابطه ۳۱ را با رابطه استراتونویچ بصورت زیر جایگزین می‌کنیم:

$$dx = (u_t + \frac{1}{4} \partial_x g_t^2 \gamma_t^2) dt + g_t \gamma_t \sqrt{dt}. \quad (33)$$

با این انتخاب،

$$d\rho = -\frac{\partial\rho}{\partial x} \cdot ((u_t + \frac{1}{4} \partial_x g_t^2 \gamma_t^2) dt + g_t \gamma_t \sqrt{dt}) + \frac{1}{2} g_t^2 \gamma_t^2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} dt,$$

با محاسبه میانگین طرفین، و تکرار محاسباتی شبیه قبل، به معادله اسمولکوفسکی استراتونویچ خواهیم رسید. نتیجه‌ی نهایی برای معادله اسمولکوفسکی می‌شود:

$$\partial_t \mathcal{C} + \partial_x \left(u \mathcal{C} - \frac{1}{2} (\partial_x D) \mathcal{C} - D(x) \partial_x \mathcal{C} \right) = 0, \quad D = \frac{1}{2} g^2, \quad \text{S.} \quad (34)$$

این نتایج (روابط ۳۲ و ۳۴) همان‌ها هستند که قبلاً با روش دیگری در روابط ۲۹ آورده شده بودند.

۷ حرکت براونی: نمایش انتگرال مسیر

اشاره شد که سه روش کاملاً هم‌ارز برای بررسی حرکت براونی وجود دارد. تا اینجا دو روش لانژون و فوکر-پلانک (اسمولکوفسکی) را بررسی کرده‌ایم. اینجا می‌خواهیم با شروع از معادله لانژون، روش انتگرال مسیر را معرفی کنیم. یک حرکت براونی بیش‌میرا با معادله زیر را در نظر بگیرید:

$$\dot{x} = \mu F + \sqrt{2D}\eta(t), \quad \langle \eta \rangle = 0, \quad \langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \delta(t - t'),$$

که در آن فرض می‌کنیم $D = \mu k_B T$ همواره برقرار است.

۱.۷ مارکوفی بودن حرکت

ابتدا اشاره‌ای می‌کنیم به خاصیت مارکوفی بودن حرکت براونی، که این خاصیت کلید روش انتگرال مسیر است. تابع توزیع احتمال شرطی $P(x, t; x', t')$ را در نظر بگیرید. این چگالی احتمال این است که ذره در لحظه t در x باشد با این شرط که در لحظه t' در x' بوده باشد. توجه کنید که در بخش‌های قبلی همین تابع احتمال گذار را با $\mathcal{C}(x, t|x', t')$ نشان داده بودیم. تغییر نمادها اینجا دلیل مهمی ندارد. این تابع احتمال در معادله زیر صدق می‌کند:

$$\partial_t P(x, t; x', t') + \nabla \cdot (-D\nabla P + \mu F P) = 0, \quad P(x, t'; x', t') = \delta(x - x').$$

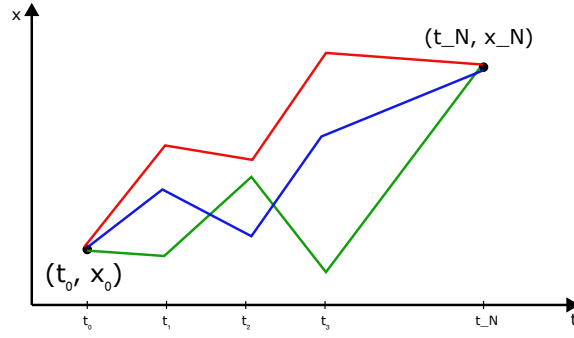
معادله فوکر-پلانک بالا، یک فرآیند مارکوف را توصیف می‌کند. می‌خواهیم بدون حل معادله دیفرانسیل، اطلاعاتی از فرآیند گذار از نقطه آغازین به نقطه پایانی داشته باشیم. فرآیند مارکوف خاصیت زیر را دارد:

$$P(x_1, t_1; x_3, t_3) = \int dx_2 P(x_1, t_1; x_2, t_2) P(x_2, t_2; x_3, t_3), \quad t_1 < t_2 < t_3.$$

آنچه می‌خواهیم محاسبه کنیم توزیع احتمال گذار از یک نقطه اولیه در فضا-زمان (x_0, t_0) به یک نقطه نهایی (x_N, t_N) است. بازه زمانی را به N بازه کوچک و مساوی تقسیم می‌کنیم که پهنای هر یک $\epsilon = (t_N - t_0)/N$ است. در این صورت داریم:

$$\begin{aligned} P(x_N, t_N; x_0, t_0) &= \int \prod_{n=1}^{N-1} dx_n \prod_{m=0}^N P(x_{m+1}, t_{m+1}; x_m, t_m), \quad t_N > t_{N-1} > \dots > t_1 \\ &= \int \prod_{n=1}^{N-1} dx_n P(x_1, x_2, \dots, x_N | x_0). \end{aligned} \quad (35)$$

رابطه بالا ایده اصلی رهیافت انتگرال مسیر را نشان می‌دهد. به شکل ۵ نگاه کنید. دو نقطه آغازین و انتهایی در فضا-زمان را در نظر بگیرید. با گسسته‌سازی محور زمان، چند مسیر مختلف که نقاط آغازین و انتهایی را به هم وصل کرده‌اند نشان داده شده است. احتمال گذار شرطی بین دو نقطه آغازین و انتهایی در فضا-زمان، با جمع بستن روی احتمال‌های گذار روی تمام مسیرهای ممکن به دست می‌آید. این موضوع از مارکوفی بودن (مرتبه اول زمان در معادله دیفرانسیل) فرآیند به دست آمده است. یک راه برای ادامه محاسبه بالا، این است



شکل ۵: نقاط ابتدایی و انتهایی در فضا-زمان از طریق چند مسیر مختلف به هم وصل شده‌اند.

که احتمال‌های گذار در بازه‌های زمانی بی‌نهایت کوچک $P(x_{m+1}, t_{m+1}; x_m, t_m)$ را به‌دست آورده و در رابطه بالا قرار دهیم. ما در ادامه راه دیگری را برمی‌گزینیم.

۲.۷ کنش انزاگر-ماکلوپ

برای یافتن تابع احتمال گذار، به معادله لانژون بازگردیم، نسخه گسسته آن به‌صورت زیر است:

$$\frac{x_i - x_{i-1}}{\epsilon} = \frac{\mu}{2}(F_i + F_{i-1}) + W_i, \quad (t_N - t_0) = N\epsilon, \quad i = 1, \dots, N.$$

که در آن متغیرهای تصادفی جدید W_i به‌صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$W_i = \frac{\sqrt{2D}}{\epsilon} \int_{t_i}^{t_{i+1}} dt' \eta(t'), \quad \langle W_i \rangle = 0, \quad \langle W_i W_j \rangle = \frac{2D}{\epsilon} \delta_{ij}, \quad i = 1, \dots, N.$$

معادلات بالا را بازنویسی کنیم:

$$\begin{aligned} x_1 &= x_0 + \frac{\mu\epsilon}{2}(F_1 + F_0) + \epsilon W_1, \\ x_2 &= x_1 + \frac{\mu\epsilon}{2}(F_2 + F_1) + \epsilon W_2, \\ &\dots, \\ x_N &= x_{N-1} + \frac{\mu\epsilon}{2}(F_N + F_{N-1}) + \epsilon W_N, \end{aligned}$$

معادلات بالا به شرط داشتن x_0 ، بقیه x ها را می‌دهند. در روابط بالا، گسسته‌سازی نیرو با روش استراتونویچ (نقطه میانی) صورت گرفته است. از معادلات گسسته بالا دیده می‌شود که متغیرهای $(x_1, \dots, x_N)$ تابعی از متغیرهای تصادفی $(W_1, \dots, W_N)$ می‌باشند، در نتیجه خود متغیرهایی تصادفی هستند. تابع احتمال شرطی $P(x_1, x_2, \dots, x_N | x_0)$ را در نظر بگیرید. این تابع چگالی احتمال متغیرهای $x_1, \dots, x_N$ است به شرطی که مقدار x_0 در دست باشد. در واقع چگالی احتمال اینکه ذره‌ای که در لحظه‌ی اول در x_0 بوده، در زمان‌های پیاپی بعدی در نقاط $x_1, \dots, x_N$ باشد را به دست می‌دهد. برای رسیدن به تابع توزیع متغیرهای

مکان، به تابع توزیع متغیرهای W_i تمرکز کنیم. با توجه به اطلاعات آماری که در روابط بالا ارائه شده داریم:

$$P(W_i) = \left(\frac{\epsilon}{4\pi D}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{\epsilon}{4D}W_i^2\right], \quad i = 1, \dots, N.$$

احتمال یافتن مجموعه متغیرهای مستقل W_i ها را با $P(W_1, \dots, W_N)$ نشان می‌دهیم که به صورت زیر است:

$$P(W_1, \dots, W_N) = \left(\frac{\epsilon}{4\pi D}\right)^{\frac{N}{2}} \exp\left[-\frac{\epsilon}{4D} \sum_{i=1}^N W_i^2\right].$$

اکنون توزیع احتمال شرطی $P(x_1, \dots, x_N | x_0)$ ، بر حسب $P(W_1, \dots, W_N)$ به صورت زیر است:

$$P(x_1, \dots, x_N | x_0) = J P(W_1, \dots, W_N),$$

که در آن دترمینان ژاکوبی به صورت زیر داده می‌شود:

$$J = \det \begin{bmatrix} \frac{\partial W_1}{\partial x_1} & \frac{\partial W_1}{\partial x_2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial W_N}{\partial x_1} & \frac{\partial W_N}{\partial x_2} & \dots \end{bmatrix} = \det \begin{bmatrix} \frac{1}{\epsilon} - \frac{\mu}{2}F'_1 & 0 & \dots \\ -\frac{1}{\epsilon} - \frac{\mu}{2}F'_2 & \frac{1}{\epsilon} - \frac{\mu}{2}F'_2 & \dots \\ 0 & -\frac{1}{\epsilon} - \frac{\mu}{2}F'_3 & \dots \\ 0 & 0 & \dots \end{bmatrix} = \left(\frac{1}{\epsilon}\right)^N \prod_{i=1}^N \left(1 - \frac{\mu\epsilon}{2}F'_i\right),$$

حالا مهم‌ترین جملات ژاکوبین را نگه می‌داریم:

$$J = \left(\frac{1}{\epsilon}\right)^N \exp\left[\sum_{i=1}^N \ln\left(1 - \frac{\mu\epsilon}{2}F'_i\right)\right] \approx \left(\frac{1}{\epsilon}\right)^N \exp\left[-\frac{\epsilon\mu}{2} \sum_{i=1}^N F_i'^2\right]$$

در نتیجه تابع احتمال می‌شود:

$$P(x_1, \dots, x_N | x_0) = \left(\frac{1}{\epsilon}\right)^N \exp\left[-\frac{\epsilon\mu}{2} \sum_{i=1}^N F_i'^2\right] \times \left(\frac{\epsilon}{4\pi D}\right)^{\frac{N}{2}} \exp\left[-\frac{\epsilon}{4D} \sum_{i=1}^N W_i^2\right]$$

و به صورت فشرده‌تر:

$$P(x_1, \dots, x_N | x_0) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon D}\right)^{\frac{N}{2}} \exp\left[-\frac{\epsilon}{4D} \sum_{i=1}^N \left(\frac{x_i - x_{i-1}}{\epsilon} - \frac{\mu}{2}(F_i + F_{i-1})\right)^2 - \frac{\epsilon\mu}{2} \sum_{i=1}^N F_i'^2\right].$$

باز هم یادآوری می‌شود که جمله دوم لاگرانژی از گسسته‌سازی استراتونوویچ (نقطه میانی) به دست آمده است. شرط بهنجارش برای توابع توزیع بالا به صورت زیر است:

$$\begin{aligned} 1 &= \int dW_1 \cdots dW_N P(W_1, \dots, W_N) = \int dx_1 \cdots dx_N P(x_1, \dots, x_N | x_0) \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi D\epsilon}} \int dx_1 \cdots \frac{1}{\sqrt{4\pi D\epsilon}} dx_N e^{-\mathcal{A}} = \int_{x_0} \mathcal{D}[x] e^{-\mathcal{A}}. \end{aligned} \quad (36)$$

که در آن کمیت $\mathcal{A}$ در حد پیوسته، به صورت زیر تعریف شده است:

$$\mathcal{A} = \int_{t_0}^{t_N} d\tau \mathcal{L}(x, \dot{x}, F), \quad \mathcal{L} = \frac{1}{4D} (\dot{x}(\tau) - \mu F(x(\tau)))^2 + \frac{\mu}{2} F'(x(\tau)).$$

و به کنش انزاگر-ماکلوپ موسوم است. همواره توجه شود که در محاسبه‌ی انتگرال‌های مسیر، گسسته‌سازی با روش استراتونوویچ انجام می‌شود.

انتگرال مسیر مقید، به صورت زیر تعریف شده است:

$$\int_{x_0} \mathcal{D}[x] = \frac{1}{\sqrt{4\pi D\epsilon}} \int dx_1 \cdots \frac{1}{\sqrt{4\pi D\epsilon}} \int dx_N.$$

انتگرال مسیر مقید، انتگرال روی تمام مسیرهایی است که از نقطه x_0 شروع شده و تا زمان $\tau = t$ ادامه پیدا می‌کنند. گاهی تمایل داریم روی نقطه اولیه هم انتگرال بگیریم، مثلاً فرض کنید مکان اولیه از روی تمام نقاط و با تابع توزیع بهنجار $P_0(x_0)$ انتخاب شود. در این صورت، شرط بهنجارش به صورت زیر می‌شود:

$$\int dx_0 \int_{x_0} \mathcal{D}[x] e^{-\mathcal{A}} P_0(x_0) = \int \mathcal{D}[x] e^{-\mathcal{A}} P_0(x_0) = 1,$$

که در آن از این تعریف برای انتگرال مسیر بدون قید، استفاده شده است:

$$\int \mathcal{D}[x] = \int dx_0 \int_{x_0} \mathcal{D}[x].$$

انتگرال مسیر بدون قید، انتگرال روی تمام مسیرهایی است که از تمام نقاط فضا شروع شده و تا زمان $\tau = t$ ادامه پیدا می‌کنند.

نتایج بالا را به صورت خلاصه بنویسیم: به هر مسیر $x(\tau)$ که در لحظه $t = 0$ از x_0 شروع و تا زمان t ادامه می‌یابد، وزن زیر نسبت داده می‌شود:

$$\mathcal{P}[x(\tau) | x_0] = e^{-\mathcal{A}[x(\tau), F(x(\tau))]} \quad (37)$$

در تابع احتمال $\mathcal{P}[x(\tau) | x_0]$ که به مسیر نسبت داده می‌شود، تمام مسیرهایی که در فضا-زمان نقطه ابتدایی را به نقطه انتهایی وصل می‌کنند، در نظر گرفته شده و به هر کدام یک احتمال نسبت می‌دهیم. به مسیر بدون نویز، یعنی مسیری که جواب معادله حرکت بدون نویز است و در معادله $\dot{x}(\tau) - \mu F(x(\tau)) = 0$ صدق

می‌کند، بیشترین احتمال نسبت داده می‌شود. این موضوع یادآور انتگرال مسیر در مکانیک کوانتومی است، آنجا برای محاسبه دامنه گذار کوانتومی بین دو نقطه، تمام مسیرهای بین آن دو نقطه در فضا-زمان را در نظر گرفته و به هر کدام یک وزن اختصاص می‌دهیم. مسیر منطبق بر معادلات حرکت کلاسیکی، بیشترین سهم را دارد. این موضوع تقریب نقطه زینی است، محتمل‌ترین مسیر، مسیری است که برای آن کنش کمینه است و آن هم مسیر منطبق با نویز صفر است.

۸ تقارن وارونی زمان

پیش از توسعه مفاهیم ترمودینامیکی، لازم است تا تقارن وارونی زمان مرور شود. آموزنده است با مثال‌های ساده با ایده اصلی این تقارن آشنا شویم. یک سامانه مکانیکی ساده، مثلاً یک پرتابه (بدون افت و خیز و نویز) در حضور گرانش را در نظر بگیرید. بسته به شرایط اولیه مختلف، این سامانه می‌تواند مسیرهای حرکتی مختلفی داشته باشد. فرض کنید از یک حرکت مشخص سامانه (قاعدتاً متناظر با یک شرط اولیه خاص) فیلم گرفته و آن فیلم را از انتها به ابتدا پخش می‌کنیم. فیلم وارون شده که مشاهده می‌کنیم چه نسبتی با فیلم واقعی سامانه دارد؟ اگر هیچ راهی برای بازشناسی فیلم‌های واقعی و حرکت‌های وارون شده نداشته باشیم، می‌گوییم سامانه تقارن وارونی زمانی دارد. منظورمان این نیست که فرآیند وارون شده و اصلی منطبق بر هم باشند، منظور این است که متناظر با هر حرکت وارون شده، یک حرکت از بین تمام حرکت‌های واقعی (متناظر با شرایط اولیه متفاوت) باشد که دقیقاً بر هم منطبق شوند. در این صورت سامانه تقارن وارونی زمان دارد. در این صورت جواب‌های وارون شده نیز در معادله حرکت اصلی صدق می‌کنند. اگر معادله حرکتی سامانه در دسترس باشد، تشخیص این تقارن کار ساده‌ای است. کافی است ببینیم معادله حرکت تحت وارونی زمان تغییر می‌کند یا نه؟ مختصه زمان را با τ و تبدیل وارونی زمان را با $\bar{\tau} = -\tau$ نشان می‌دهیم. مثلاً برای یک حالت ساده سقوط آزاد، معادله حرکت ذره با تبدیل یافته‌اش به صورت زیر می‌شوند:

$$\frac{d^2}{d\tau^2}x(\tau) = -g \quad \rightarrow \quad \frac{d^2}{d\bar{\tau}^2}x(\bar{\tau}) = -g.$$

معادله حرکت تغییری نکرده، پس تقارن وارونی زمان داریم. توجه کنید اگر نیروی اصطکاک و جمله وابسته به سرعت داشتیم، این موضوع صادق نبود:

$$\frac{d^2}{d\tau^2}x(\tau) + \Gamma \frac{d}{d\tau}x(\tau) = -g \quad \rightarrow \quad \frac{d^2}{d\bar{\tau}^2}x(\bar{\tau}) - \Gamma \frac{d}{d\bar{\tau}}x(\bar{\tau}) = -g.$$

دو معادله تفاوت‌های اساسی با هم دارند.

بازگردیم به حالتی که مسیرهای حرکتی را در دست داریم. برای اینکه در مورد تقارن وارونی زمان قضاوت کنیم، لازم است ببینیم جواب‌های وارون شده در معادله حرکت صدق می‌کنند یا نه؟ برای اینکه شهود بهتری به دست آید و همچنین برای کاربرد در قسمت‌های بعدی، مسیر وارون شده را به صورت خاصی تدارک می‌بینیم. فرض کنید در مسئله سقوط آزاد بدون اصطکاک که تقارن وارونی زمان را دارد، یک مسیر حرکت داریم که با رابطه زیر داده شده است:

$$x_s(\tau) = -\frac{1}{2}g(\tau - t_0)^2 + x_0, \quad \tau : t_0 \rightarrow t_N, \quad x_s : x_0 \rightarrow x_N.$$

که در آن $x_N = -\frac{1}{2}(t_N - t_0)^2 + x_0$. این مسیر می‌تواند یک جواب ریاضی از معادله حرکت باشد یا یک فرآیند واقعی باشد که به صورت تجربی به دست آمده است. مسیر وارون شده را طوری می‌سازیم که با مسیر اصلی با سهولت بیشتری قابل قیاس باشد. به این دلیل زمان وارون شده را با رابطه زیر تعریف می‌کنیم:

$$\tau \rightarrow \bar{\tau} = -\tau + (t_0 + t_N), \quad \bar{\tau} : t_0 \rightarrow t_N,$$

تبدیل در نظر گرفته شده یک تبدیل وارونی زمان به همراه انتقال زمانی به اندازه $t_0 + t_N$ است. یعنی علاوه بر وارونی زمان، مبدأ زمان هم جابه‌جا می‌شود. در واقع مسیرهای اصلی و وارون شده هر دو در لحظه t_0 شروع شده و به اندازه $t_N - t_0$ ادامه پیدا می‌کنند:

$$\tau : t_0 \rightarrow t_N \quad \bar{\tau} : t_0 \rightarrow t_N.$$

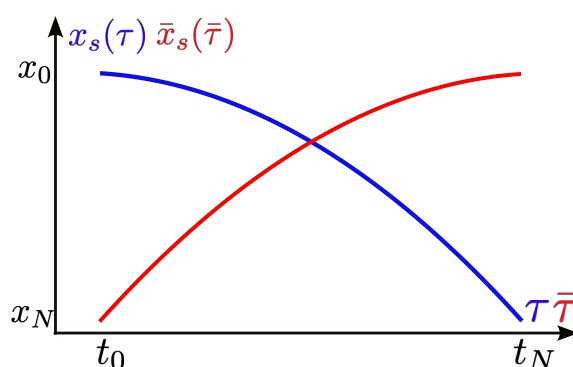
مسیر وارون شده را به صورت زیر می‌سازیم:

$$x_s(\tau) \rightarrow \bar{x}_s(\bar{\tau}),$$

$$\bar{x}_s(\bar{\tau}) = x_s(\tau(\bar{\tau})) = -\frac{1}{2}g(t_N - \bar{\tau})^2 + x_0, \quad \bar{\tau} : t_0 \rightarrow t_N, \quad \bar{x}_s : x_N \rightarrow x_0.$$

در تبدیل بالا از $\tau(\bar{\tau}) = -\bar{\tau} + (t_0 + t_N)$ استفاده شده است. در شکل ۶، مسیر واقعی و مسیر وارون شده را می‌بینید. مسیر واقعی از زمان t_0 تا زمان t_N و از x_0 تا x_N ادامه می‌یابد، مسیر وارون هم از زمان t_0 تا زمان t_N ولی از x_N تا x_0 ادامه می‌یابد. نقاط ابتدا و انتهای در تبدیلی به صورت $\bar{x}_0 = x_N$ و $\bar{x}_N = x_0$ وارون شده‌اند.

آیا مسیر وارون شده می‌تواند متناظر با یک مسیر واقعی باشد؟ بله می‌تواند. مسیر واقعی متناظر با سقوط آزاد با سرعت اولیه صفر است. مسیر وارون شده می‌تواند متناظر با مسیر واقعی ذره‌ای باشد که با سرعت اولیه به سمت بالا پرتاب شده است.



شکل ۶: یک مسیر واقعی و مسیر وارون شده را می‌بینید. تبدیل وارونی زمان را به همراه یک انتقال زمانی اعمال کرده‌ایم تا دو مسیر کنار هم قرار گیرند. مسیر اصلی متناظر با یک سقوط آزاد با سرعت اولیه صفر است. در این حرکت، سرعت با زمان افزایش می‌یابد. در مسیر وارون شده، شاهد یک حرکت بالارونده هستیم که سرعت از یک مقدار اولیه زیاد به مرور به صفر می‌رسد.

در بررسی تقارن وارونی زمان برای سامانه‌هایی که در آنها نیروی خارجی صریحاً وابسته به زمان است

دقت مضاعفی لازم است. در این مسائل، وابستگی زمان نیرو یا پتانسیل از طریق یک پارامتر کنترل وابسته به زمان و به صورت $F(x, \lambda(\tau))$ داده می‌شود. در این‌گونه مسائل، $\lambda(\tau)$ یک پارامتر با وابستگی زمانی از پیش مشخص شده است. مثلاً اگر نیروی خارجی ناشی از تله نوری باشد و مکان کانون لیزر را به صورت کنترل شده و به صورت نوسانی با زمان عوض کنیم، پارامتر کنترل $\lambda(\tau) = X_L(t) = X_{L0} \sin(\omega\tau)$ حرکت از پیش تعیین شده لیزر را نشان می‌دهد. نیروی ناشی از لیزر از پتانسیل زیر به دست می‌آید:

$$F = -\partial_x U, \quad U = \frac{1}{2}k(x - \lambda(\tau))^2.$$

برای مطالعه تقارن وارونی زمان در حضور پارامتر کنترل $\lambda(\tau)$ ، برای بررسی جواب‌های وارون شده و بررسی معادله حرکت وارون شده، لازم است تا تبدیل وارونی زمان به پارامتر کنترل هم اعمال شود:

$$\lambda(\tau) \rightarrow \bar{\lambda}(\bar{\tau}),$$

تبدیل وارونی زمان را به همان صورتی که روی تابع $x(\tau)$ اعمال کردیم، اینجا نیز اثر می‌دهیم. از نظر شهودی موضوع روشن است. برای یک لیزر به راست رونده، جواب‌های وارون شده را قاعدتاً باید از یک مسئله با لیزر به چپ رونده بیابیم.

یک مثال نهایی جالب را در نظر بگیرید: کره‌ای صلب که توسط یک نیروی خارجی در شاره‌ای با اصطکاک بسیار زیاد کشیده می‌شود. فرض کنید در رژیم بیش میرا هستیم و جمله اینرسی در مقابل اصطکاک قابل چشم‌پوشی است. نیروی خارجی را با f نشان دهیم. معادله حرکت این ذره بیش میرا به صورت زیر است:

$$\Gamma \frac{d}{d\tau} x(\tau) = f.$$

این معادله تقارن وارونی زمان دارد. کافی است مسیرهای وارون شده را به نیروهای وارون شده نسبت دهیم. در واقع حرکت متناظر با نیروی داده شده یک حرکت ساده با سرعت ثابت است. با وارون شدن فیلم‌های حرکت، باز هم حرکت‌هایی می‌بینیم که می‌توانند نمایش دهنده حرکت در شاره بیش میرا باشند. فقط کافی است جهت نیروی خارجی را وارون کنیم.

۱.۸ برگشت‌پذیری ترمودینامیکی

در ترمودینامیک با فرآیندهای برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر مواجهیم. چه ارتباطی بین برگشت‌پذیری و تقارن وارونی زمان وجود دارد؟ برگشت‌پذیری مختص سامانه‌های بزرگ ترمودینامیکی است ولی مفهوم وارونی زمان را در مورد معادله‌های حرکت ذره‌ای نوشته‌ایم. مگر در سامانه‌های بزرگ نمی‌توان معادلات حرکت تک‌تک ذرات را نوشت و در مورد تقارن وارونی زمان آنها صحبت کرد؟ این درست است، ولی معادله‌هایی مانند معادله حرکت کره صلب در شاره (با اینرسی یا بی‌اینرسی) معیار درستی برای تصمیم‌گیری در مورد برگشت‌ناپذیری ترمودینامیکی نیستند. اولاً توجه کنید که در سامانه‌های ترمودینامیکی، وقتی میکروسکوپیک نگاه می‌کنیم، بسیاری ذره داریم (مولکول‌های شاره + مولکول‌های سازنده کره صلب) که معادلات آنها به هم جفت شده و همه را باید در کنار هم بنویسیم. ثانیاً باید توجه کرد که در نوشتن معادلات حرکت تک‌تک ذرات میکروسکوپی در یک سامانه ترمودینامیکی، نیروهای واقعی که می‌شناسیم تقارن وارونی زمان را دارند

(تحت وارونی زمان زوج‌اند) در نتیجه معادلات حرکت میکروسکوپی یک قاعدتاً تقارن مذکور را دارند. (توجه کنید اصطکاک یک نیروی واقعی و بنیادی نیست و یک نیروی موثر است که فقط در نگاه ماکروسکوپی یک ظاهر می‌شود). با این حال در سامانه‌های دوروبرمان گاهی فرایندهایی می‌بینیم که برگشت‌ناپذیرند. مثلاً کشیدن یک کره صلب در شاره ویسکوز (در شرایط بیش‌میرا یا غیر آن) توسط نیروی خارجی را در نظر بگیرید. هرچند قبلاً حرکت مکانیکی این جسم را در حد بیش‌میرا از لحاظ دینامیکی برگشت‌پذیر دانسته بودیم ولی فرآیند کشیدن یک کره درون شاره از نظر ترمودینامیکی برگشت‌ناپذیر است. در فرآیند کشیدن این کره صلب، همواره قسمتی از انرژی تزریق‌شده در شاره به‌صورت برگشت‌ناپذیر و با عنوان گرما تلف می‌شود. با وارون کردن جهت حرکت و کشیده شدن توپ انرژی تلف‌شده برنمی‌گردد به توپ، پس معلوم است که از نظر ترمودینامیکی با فرآیند دور از تعادل برگشت‌ناپذیر مواجهیم.^۲

این نکته مهم را تکرار کنیم: در نوشتن معادله حرکت کره صلب که کشیده می‌شود، نیروی اصطکاک را وارد کرده‌ایم، این یک نیروی بنیادی نیست، راه درست این است که معادلات جفت‌شده مولکول‌های کره و تمام مولکول‌های شاره را به همراه هم بنویسیم و در مورد آن مجموعه قضاوت کنیم. در این صورت با نیروهای بین‌مولکولی (تمام مولکول‌های آب و مولکول‌های سازنده توپ) مثل واندروالس و غیره مواجهیم که تقارن وارونی زمان را دارند. بولتزمان نشان داده است که این معادلات میکروسکوپی که همواره تقارن وارونی زمان را دارند، در حد ماکروسکوپی و در شرایطی (نیروها کوتاه‌برد و برخوردهای بین مولکولی فراوان باشند) می‌توانند رفتار برگشت‌ناپذیر را نشان دهند. مسیر بولتزمان پیچیده است. ما مسیر بولتزمان را دنبال نمی‌کنیم، در عوض به روش لانژون می‌اندیشیم. در حرکت ذرات کلوییدی که خود بسیار کوچکند ولی با تعداد زیادی مولکول آب در تماس‌اند، روش لانژون میان‌بر خوبی است.

پیش از این بحث کردیم که معادله لانژون یک معادله مؤثر است که حرکت ذره غوطه‌ور در شاره را به‌صورت درستی شبیه‌سازی می‌کند. اثر مولکول‌های آب به‌صورت توأم در اصطکاک و نیروهای تصادفی خلاصه می‌شود. به این سبب در قسمت‌های بعدی در مورد منشأ برگشت‌ناپذیری ترمودینامیکی و ارتباطش با تقارن وارونی زمان در این معادله بیشتر بررسی خواهد شد.

۲.۸ وارونی زمان و معادله لانژون

حال پس از مشخص شدن مفهوم تقارن وارونی زمان برای معادلات حرکت تعینی، سراغ معادلات حرکت تصادفی می‌رویم. آیا معادله لانژون تقارن وارونی زمان دارد؟ از معادله حرکت و وجود جمله تصادفی معلوم است که مجبوریم برای بررسی تقارن وارونی زمان به ابزارها و نگاه‌های آماری متوسل شویم. از مسیرهای حرکت چه می‌توان آموخت؟ می‌خواهیم در مورد مسیرهای حرکت بیشتر بررسی کنیم و به سؤال بالا جوابی دهیم که ارزش آماری داشته باشد. مسیر دلخواه $x(\tau)$ که از لحظه $\tau = 0$ و از مکان x_0 شروع شده و تا زمان $\tau = t$ و مکان x_t ادامه پیدا می‌کند را در نظر بگیرید. در این فرآیند پارامتر کنترل را از λ_0 تا λ_t تغییر داده‌ایم. فرآیند وارونی زمان متناظر با فرآیند اصلی را به‌صورتی که در بالا توضیح داده شد می‌سازیم و برای سهولت آن را با $\bar{x}(\tau)$ نشان می‌دهیم. فرآیند وارون از $\bar{x}_0 = x_t$ شروع شده تا $\bar{x}_t = x_0$ ادامه می‌یابد، همچنین برای فرآیند وارون، پارامتر کنترل از $\bar{\lambda}_0 = \lambda_t$ تا $\bar{\lambda}_t = \lambda_0$ تغییر می‌کند. توجه کنید که در اینجا برای تهیه مسیر

^۲ کشیدن کره در شاره را در نظر بگیرید و جمله اینرسی را اضافه کنید. درست است که تقارن وارونی زمان در معادله حرکت می‌شکند ولی باید توجه کرد که آن برگشت‌ناپذیری که در حد ترمودینامیک برای کشیدن توپ وجود دارد (گرما و اتلاف انرژی) چیزی نیست که به جرم ربط داشته باشد.

وارون، پارامتر کنترل را نیز وارون می‌کنیم.

$$\tau \rightarrow t - \tau, \quad x(\tau) \rightarrow \bar{x}(\tau) = x(t - \tau), \quad \dot{x}(\tau) \rightarrow -\dot{x}(t - \tau) \quad 0 < \tau < t.$$

و

$$\int_0^t d\tau \rightarrow \int_t^0 (-d\tau) = \int_0^t d\tau.$$

اگر معادلات حرکت تقارن وارونی زمان داشتند، احتمال نسبت داده شده به مسیر اصلی و مسیر تبدیل یافته باید برابر می‌شدند ولی اکنون این‌طور نیست. مطابق رابطه ۳۷، احتمال مشاهده مسیر اصلی با احتمال مشاهده مسیر تبدیل یافته به صورت زیرند:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}[x(\tau)|x_0] &= e^{-\int_0^t d\tau [\frac{1}{4D}(\dot{x}(\tau) - \mu F)^2 + \frac{\mu}{2} F'(x(\tau))]}, \\ \mathcal{P}[\bar{x}(\tau)|\bar{x}_0] &= e^{-\int_0^t d\tau [\frac{1}{4D}(-\dot{x}(t-\tau) - \mu F)^2 + \frac{\mu}{2} F'(x(t-\tau))]}, \end{aligned}$$

لازم است توجه کنیم برای هر تابع $\psi(x)$:

$$\int_0^t \psi(x(\tau)) d\tau = \int_0^t \psi(\bar{x}(\bar{\tau})) d\bar{\tau} = \int_0^t \psi(x(t-\tau)) d\tau,$$

صحت این اتحاد بصورت شهودی از نگاه به شکل مسیرها و تبدیل یافته آنها، مثلاً در شکل ۶ پیداست. از طرف دیگر برای هر تابع $\phi(x, \dot{x})$ که تابعی فرد از $\dot{x}$ است:

$$\int_0^t \phi(x, \dot{x}) d\tau \neq \int_0^t \phi(\bar{x}, \dot{\bar{x}}) d\bar{\tau},$$

پس داریم:

$$\frac{\mathcal{P}[x(\tau)|x_0]}{\mathcal{P}[\bar{x}(\tau)|\bar{x}_0]} = e^{\frac{1}{k_B T} \int_0^t F \dot{x} d\tau}.$$

که در آن از رابطه $D = \mu k_B T$ استفاده شده است. در غیاب نیروی خارجی، مسیرهای حرکت نسبت به وارونی زمان متقارن هستند. مشخص است که وجود نیروی خارجی (در صورتی که خود نیرو پاریته زوج نسبت به وارونی زمان داشته باشد)، تقارن وارونی زمان را می‌شکند.

۹ مروری بر ترمودینامیک متداول

ترمودینامیک کلاسیک به سامانه‌های بزرگ مقیاس و آن سامانه‌هایی که اصطلاحاً در حد ترمودینامیک هستند، می‌پردازد. دو قانون اصلی ترمودینامیک، اولی به کمیت و دومی به کیفیت انرژی می‌پردازد. قانون اول پایستگی انرژی است، به این معنی که اگر کار W روی یک سامانه ترمودینامیکی انجام شود، آن کار با افزایش انرژی درونی به اندازه ΔU و اتلاف گرما به میزان Q همراه خواهد بود:

$$W = \Delta U + Q.$$

در این نمادگذاری، W وقتی مثبت است که کار روی سامانه انجام شود. همین‌طور Q وقتی مثبت است که گرما از سامانه گرفته شود. عموماً سامانه‌ها در تماس با محیط اطرافشان هستند. گاهی محیط اطراف می‌تواند منبع دمایی باشد. در هر صورت گرمای گرفته‌شده از سامانه، گرمایی است که به محیط داده شده یا به صورت خلاصه گرمای تلف شده است.

قانون دوم را به صورت‌های گوناگونی می‌توان بیان کرد. یک صورت متداول آن این‌چنین است: سامانه‌های دور از تعادل وقتی به حال خود رها شوند به سوی تعادل پیش می‌روند. این حرکت به سمت تعادل با بیشینه شدن آنتروپی کل (آنتروپی سامانه + محیط) همراه است. در یک فرآیند ترمودینامیکی که گرمای Q مبادله (تلف) می‌شود، آنتروپی محیط به اندازه $\Delta S_m = Q/T$ تغییر (افزایش) می‌یابد. مطابق قانون دوم، آنتروپی کل یعنی مجموع آنتروپی سامانه و آنتروپی منبع، همواره افزایشی است:

$$\Delta S_t = \Delta S + \Delta S_m = \Delta S + \frac{Q}{T} \geq 0.$$

تساوی برای فرآیندهای شبه‌ایستای برگشت‌پذیر برقرار است، برای فرآیندهای برگشت ناپذیر نامساوی برقرار است. فرآیندهای تعادلی، فرآیندهایی هستند که به صورت شبه‌ایستا انجام می‌شوند به صورتی که هر لحظه سامانه در یک حالت تعادلی است. در فرآیندهای تعادلی آنتروپی تولید نمی‌شود. از طرف دیگر در فرآیندهای غیرتعادلی به‌خاطر ماهیت برگشت‌ناپذیرشان تولید آنتروپی داریم. با ترکیب قانون اول و دوم بصورت زیر داریم:

$$T\Delta S_t = T\Delta S + W - \Delta U = W - (\Delta U - T\Delta S) = W - \Delta F \geq 0, \quad W_{\text{diss}} = W - \Delta F \geq 0.$$

که در آن W_{diss} کار تلف شده نامیده می‌شود. به بیان دیگر کار انجام شده روی سامانه همیشه از تغییر انرژی آزاد آن سامانه بیشتر است. هیچ‌گاه همه‌ی کار انجام شده صرف افزایش انرژی آزاد نمی‌شود. همواره مقداری از کار انجام شده در قالب کار تلف شده و انرژی غیر قابل بازیابی در می‌آید.

یک صورت دیگر قانون دوم، صورت وردشی آن است: در مورد سامانه‌های ایزوله که با اعمال قیدهای داخلی از حالت تعادل دور شده‌اند، همواره با رهاسازی بی‌دررو قید، آنتروپی افزایش می‌یابد. حالت تعادل سامانه ایزوله، حالتی از بین تمام حالت‌های مقید است که آنتروپی آن بیشینه است. در مورد سامانه‌های غیرایزوله، مثلاً آنهایی که با منبع دمایی در تماس‌اند، به‌جای آنتروپی با انرژی آزاد کار می‌کنیم. از بین تمام حالت‌های مقید، حالتی با کمینه انرژی آزاد، حالت تعادل خواهد بود.

۱۰ سامانه مزوسکوپیک: فرآیند ترمودینامیکی

ایده اصلی در ترمودینامیک تصادفی این است که قوانین ترمودینامیک را برای سامانه‌های مزوسکوپیک بیازماییم. ترمودینامیک کلاسیک معمولاً برای سامانه‌ها و فرآیندهای تعادلی مورد نظر است ولی در حالت مزوسکوپیک به حالت‌های عمومی‌تر که فرآیندها غیرتعادلی هستند فکر خواهیم کرد. یک ذره کلئیدی با اندازه میکرونی، یک ماکرومولکول زیستی مانند یک پروتئین، یک آنزیم، یک موتور مولکولی کاینزین، یک باکتری ای‌کولای یا یک موتور داینین مثال‌هایی از سامانه‌های مزوسکوپیک هستند. پس برای سادگی فقط به یک کلئید فکر کنیم، سامانه مورد نظرمان یک کلئید خواهد بود. در مدل‌های واقعی‌تر برای سامانه مزوسکوپیک مورد نظرمان، می‌توانیم تعداد محدودی درجه آزادی درونی نیز در نظر بگیریم. این کلئید در یک محیط آبی با دمای T

(عموماً دمای اتاق) قرار دارد. این محیط آبی را به صورت منبع گرمایی در نظر بگیریم. هرچند در بیشتر موارد دما ثابت خواهد بود ولی سامانه مورد نظر ما لزوماً در تعادل شیمیایی یا مکانیکی نیست. نیروهای مکانیکی (مثلاً نیروی وارده از انبرک) یا شیمیایی (انرژی مبادله شده در واکنش های شیمیایی که کلوئید نقش کاتالیزور را دارد) حرکت سامانه را تحت تأثیر خود دارند.

در ترمودینامیک با فرایندهای ترمودینامیکی سروکار داریم. مثلاً فشرده شدن آدیاباتیک گاز درون یک سیلندر یک فرآیند ترمودینامیکی در حالت متداول است. ببینیم در سامانه های مزوسکوپی با چه نوع فرایندهایی سروکار داریم. هرگونه حرکت مکانیکی کلوئید که تحت تأثیر نیروهای خارجی انجام می شود، یک فرآیند ترمودینامیکی به حساب خواهد آمد. مثلاً با تله نوری یک سر دی ان ای را گرفته به اندازه ۵۰ نانومتر می کشیم. یک باکتری ای کولای به اندازه ۱۰۰ میکرومتر جابجا می شود. می خواهیم قوانین ترمودینامیک را در این فرایندها (حرکت های کلوئید) بررسی کنیم. برای مشخص تر شدن موضوع، یک فرآیند ترمودینامیکی متناظر است با حرکت کلوئید روی یک مسیر که با رابطه $x(\tau)$ مشخص می شود. این حرکت از لحظه $\tau = 0$ از نقطه $x(0) = 0$ شروع شده و تا زمان $\tau = t$ ادامه پیدا کرده است. در بخش های پیش رو نشان داده می شود که قوانین ترمودینامیک چگونه برای سامانه های مزوسکوپی کارایی دارد. رهیافت توسعه داده شده فراتر از فرایندهای تعادلی، به فرایندهای عام تر غیر تعادلی نیز می پردازند. یک بحث بسیار مهم، مشابه آنچه در ترمودینامیک متداول داریم، دنبال کردن بحث برگشت ناپذیری در فرایندهای غیر تعادلی و ارتباطش با تولید آنتروپی است که بصورت مفصل بحث می شود.

پیش از ورود به جزئیات بیشتر، یادآوری می کنیم که در مورد حرکت ذره کلوئیدی چه می دانیم. آن چیزی که می دانیم این است که در ساده ترین حالت، قانون حرکت این ذره با رابطه زیر داده می شود:

$$\dot{x} = \mu F(x, \lambda) + \sqrt{2D}\eta(t), \quad \langle \eta \rangle = 0, \quad \langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \delta(t - t'), \quad D = \mu k_B T.$$

فرض می کنیم که حرکت کلوئید، مشخصات منبع را تغییر ندهد. در این صورت همواره رابطه $D = \mu k_B T$ برقرار است، ولی این لزوماً به معنای برقراری تعادل برای ذره کلوئیدی نیست. نیروی وارد بر ذره می تواند از دو سهم پتانسیلی و غیر پتانسیلی حاصل شود:

$$F(x, \lambda) = -\partial_x U(x, \lambda) + f(x, \lambda).$$

نیروی f ، قسمتی از نیروی کل است که باعث رفتار غیر تعادلی سامانه می شود. در آزمایش ها معمولاً می توانیم شرایط آزمایش را به صورتی کنترل شده با زمان تغییر دهیم. مثلاً در آزمایش هایی که سامانه تحت اثر انبرک نوری است، می توانیم مرکز اثر پتانسیل وابسته به انبرک نوری را با قانونی از پیش تعیین شده حرکت دهیم. برای در نظر گرفتن جزئیات این گونه اتفاقات، یک پارامتر کنترل وابسته به زمان $\lambda(\tau)$ را وارد کرده ایم. پتانسیل و نیروی غیر پتانسیلی هر دو می توانند به پارامتر کنترل $\lambda(\tau)$ وابسته باشند.

توجه شود که معادله حرکت کلوئید در شرایط بیش میرا و با صرف نظر کردن از اینرسی نوشته شده است. شرایط این تقریب به خوبی در آزمایش ها مهیاست و کارمان را ساده تر می کند، با این حال لازم است اشاره شود که افزودن جرم کلیات ایده های اصلی را تغییر نخواهد داد.

۱۱ ترمودینامیک تصادفی

در ادامه قوانین ترمودینامیک تصادفی را با نگاه به حرکت پیوسته یک ذره کلوییدی که با معادله لانژون توصیف می‌شود، بیان می‌کنیم. سپس به صورت گذرا نشان می‌دهیم که چگونه قوانین و مفاهیم ترمودینامیک تصادفی برای سیستم‌هایی که فضای حالت‌های گسسته دارند، قابل تعمیم است. هر دوی سیستم‌های پیوسته و گسسته که در ادامه به آنها اشاره می‌شود در واقع مثال‌هایی از کاربرد ایده‌های ترمودینامیک تصادفی هستند. فراموش نشود که ایده‌های اصلی ترمودینامیک تصادفی مختص این مثال‌ها نیست و در مورد هر سامانه مزوسکوپیک مارکوفی که در تماس با یک منبع دمایی است قابل استفاده است.

۱.۱۱ کار و گرما: قانون اول

از نظر مفهومی کار به ارتباطی که سامانه (کلویید) با خارج (خارج از کلویید + منبع) دارد مربوط می‌شود، از طرف دیگر گرما به رابطه‌ای که سامانه (کلویید) با منبع دارد ارتباط پیدا می‌کند. از خارج سامانه به دو صورت می‌توان روی ذره کار مکانیکی انجام داد: یکی با اعمال نیروی خارجی که با جابه‌جایی ذره همراه است، دوم با تغییر پتانسیل از طریق دستکاری پارامتر کنترل λ . با جمع این دو روش، صورت عمومی برای کار دیفرانسیلی به صورت زیر می‌شود:

$$dw = \partial_\lambda U d\lambda + f(x) \circ dx.$$

توجه کنید در رابطه بالا، برای حاصل ضرب متغیرهای تصادفی از قاعده استراتونویچ استفاده کرده‌ایم. مکان ذره $x(t)$ ، یک متغیر تصادفی است و در مواجهه با تابعی مثل $F(x(t))$ و محاسبه تغییرات آن، با دو رهیافت ایتو و استراتونویچ روبرو می‌شویم. دیدیم که در رهیافت استراتونویچ، قاعده‌ای مثل مشتق زنجیره‌ای برقرار است و این موضوع ادامه کار را ساده‌تر می‌کند. از ترکیب رابطه ریاضی بالا برای کار با رابطه دیفرانسیلی انرژی $dU = \partial_\lambda U d\lambda + \partial_x U \circ dx$ ، می‌توانیم کار را به صورت زیر بازنویسی کنیم:

$$dw = dU + (-\partial_x U + f) \circ dx = dU + F \circ dx$$

این صورت آشنای قانون اول ترمودینامیک را یادآوری می‌کند، به شرطی که تعریف زیر برای گرمای داده‌شده به منبع را بپذیریم:

$$dq = F \circ dx,$$

در این صورت قانون اول ترمودینامیک به صورت زیر می‌شود:

$$dw = dU + dq.$$

رابطه گرما را به صورت زیر هم می‌توان نوشت:

$$dq = (\mu^{-1} \dot{x} - \mu^{-1} \sqrt{2D} \eta) \circ dx,$$

این شکل از گرما، به صورت واضح دلالت بر انتظار اولیه‌مان از مفهوم گرما دارد. مطابق این رابطه، گرما نوعی مبادله کار بین سامانه و منبع است. دو جمله سمت راست رابطه بالا را ببینید: هر دو به ارتباط ذره

با محیط (منبع دمایی) مربوط می‌شوند، یکی از طریق اصطکاک و دیگری نیروی تصادفی. جمله اول، یعنی $\mu^{-1}\dot{x} \circ dx = \mu^{-1}\dot{x} \circ \dot{x}dt$ اتلاف ژول است و جمله دوم افت‌وخیز است. پیش از این اشاره شد که برای کلویید، یک فرآیند ترمودینامیکی متناظر است با حرکت یا جابجایی ذره روی یک مسیر. در این صورت کار و گرما برای این فرآیند می‌شوند:

$$w[x(\tau)] = \int_0^t (\partial_\lambda U \dot{\lambda} + f \circ \dot{x}) d\tau, \quad q[x(\tau)] = \int_0^t F \circ \dot{x} d\tau,$$

در بحث قبلی که نمایش انتگرال مسیر برای جواب‌های معادله لانژون ساخته شد، در مورد احتمال مشاهده فرآیند زمان‌وارون صحبت کردیم. رابطه اخیر که برای گرما به دست آمده، اجازه می‌دهد تا احتمال مشاهده فرآیند زمان‌وارون را به صورت زیر بازنویسی کنیم:

$$\frac{\mathcal{P}[x(\tau)|x_0]}{\mathcal{P}[\bar{x}(\tau)|\bar{x}_0]} = e^{\frac{1}{k_B T} \int_0^t F \circ \dot{x} d\tau} = e^{\frac{q[x(\tau)]}{k_B T}}.$$

اگر گرمایی در سامانه تلف نشود، احتمال مشاهده هر دو فرآیند زمان واقعی و زمان وارون‌شده با هم برابرند. در این صورت سامانه دارای تقارن وارونی زمان است. هرچه گرمای مبادله‌شده بیشتر باشد $|q| \gg T$ ، احتمال مشاهده فرآیند وارون کمتر می‌شود و به حد شکست تقارن وارونی زمان نزدیک‌تر می‌شویم. توجه کنید این موضوع برای هر دو حالتی که سامانه گرما بگیرد یا گرما بدهد صادق است.

۲.۱۱ آنتروپی

برای مشخص کردن آنتروپی، لازم است در مورد آنتروپی کل یعنی سهم آنتروپی منبع و سهم آنتروپی سامانه جداگانه فکر کنیم. گرمای تلف‌شده در محیط (گرمای داده‌شده به منبع)، با افزایش آنتروپی منبع همراه است. این قسمت از آنتروپی را می‌توانیم به صورت کمیتی وابسته به مسیر تعریف کنیم:

$$\Delta s_m[x(\tau)] = \frac{q[x(\tau)]}{T} = k_B \ln \frac{\mathcal{P}[x(\tau)|x_0]}{\mathcal{P}[\bar{x}(\tau)|\bar{x}_0]}. \quad (۳۸)$$

این تغییر آنتروپی منبع (محیط) را مشخص می‌کند. در مورد تغییر آنتروپی ذره کارمان کمی سخت‌تر است. به توصیف احتمالی بازگردیم. تابع چگالی احتمال اینکه ذره در لحظه t در مکان x باشد را با $\mathcal{C}(x, t)$ نشان داده بودیم که در معادله فوکر-پلانک صدق می‌کند. برای یافتن این تابع توزیع لازم است معادله فوکر-پلانک با شرط اولیه $\mathcal{C}_0(x)$ حل شود. ممکن است استدلال شود کمیتی مانند $\int dx \mathcal{C} \ln \mathcal{C}$ - آنتروپی سامانه (ذره) را می‌دهد. ولی توجه کنید این رابطه کمیت مورد علاقه ما را نمی‌دهد، ما علاقه‌مند به تعریف یا محاسبه آنتروپی وابسته به مسیر برای یک ذره کلوییدی هستیم. کمیت مذکور قبلی فقط به زمان بستگی دارد و اطلاعاتی از مسیر مورد نظر در آن گنجانده نشده است. لازم است توجه بیشتری به جزئیات داشته باشیم. می‌خواهیم آنتروپی یک ذره کلوییدی که در لحظه خاص τ در نقطه $x(\tau)$ است را محاسبه کنیم. فرض کنید با یک توزیع اولیه $\mathcal{C}_0(x)$ معادله فوکر-پلانک را حل کرده و $\mathcal{C}(x, t)$ را داشته باشیم. آنتروپی تصادفی وابسته به مسیر

ذره در لحظه دلخواه τ را به صورت زیر تعریف می‌کنیم:^۳

$$s(\tau) = -k_B \ln \mathcal{C}(x(\tau), \tau), \quad (39)$$

در رابطه بالا از جواب معادله فوکر-پلانک در یک لحظه و در یک مکان که منطبق با مسیر ذره است استفاده کرده‌ایم. مشخص است که این کمیت به تابع توزیع اولیه $\mathcal{C}_0(x)$ وابسته است. مرور کنیم: با یک تابع توزیع اولیه معادله فوکر پلانک (اسمولخوفسکی) را حل کرده تابع توزیع در تمام نقاط و در تمام زمان‌ها به دست می‌آید. آنتروپی ذره‌ای را می‌خواهیم که حرکتش را از یک نقطه‌ای شروع کرده و اکنون در نقطه $x(\tau)$ قرار دارد. در همین لحظه آنتروپی می‌شود: $-k_B \ln \mathcal{C}(x(\tau), \tau)$.

با پذیرفتن رابطه بالا به عنوان آنتروپی لحظه‌ای ذره، می‌توانیم تغییر آنتروپی ذره در گذار از نقطه $(0, x_0)$ به (t, x_t) را به صورت زیر بنویسیم:

$$\Delta s = -k_B \ln \frac{\mathcal{C}(x_t, t)}{\mathcal{C}(x_0, 0)}. \quad (40)$$

از ترکیب دو رابطه ۳۸ و ۴۰ می‌توانیم تغییر آنتروپی در یک فرآیند را به صورت زیر بنویسیم:

$$\Delta s_{\text{tot}} = k_B \ln \frac{\mathcal{C}(x_0, 0) \mathcal{P}[x(\tau)|x_0]}{\mathcal{C}(x_t, t) \mathcal{P}[\bar{x}(\tau)|\bar{x}_0]} = k_B \ln \frac{\mathcal{P}[x(\tau)]}{\mathcal{P}[\bar{x}(\tau)]}. \quad (41)$$

در قسمت آخر از $\mathcal{P}[x(\tau)]$ استفاده کرده‌ایم و آن نشان دهنده احتمال نسبت داده شده به یک مسیر است مقایسه کنید با $\mathcal{P}[x(\tau)|x_0]$ که احتمال شرطی بود، احتمال وقوع مسیر بود به شرط اینکه در لحظه اول در یک نقطه مشخص بوده باشد.

تعریف ۳۹ اجازه می‌دهد تا میانگین آنسامبلی آنتروپی را به صورت زیر محاسبه کنیم:

$$\langle s(\tau) \rangle = -k_B \int dx \mathcal{C}(x, \tau) \ln \mathcal{C}(x, \tau),$$

رابطه بالا یک میانگین‌گیری غیرتعادلی است که با استفاده از جواب‌های معادله اسمولخوفسکی در لحظه دلخواه τ انجام شده و قاعدتاً به زمان بستگی خواهد داشت.

تعریف بالا برای آنتروپی تصادفی، با روابط تعادلی ترمودینامیک سازگار است. توجه کنید در حالت تعادل ($f = 0$) داریم:

$$\mathcal{C}_{\text{ss}}(x) = \frac{e^{-\frac{U}{k_B T}}}{\int dx e^{-\frac{U}{k_B T}}} \rightarrow U - Ts = -k_B T \ln \int dx e^{-\frac{U}{k_B T}} = -k_B T \ln Z = F(T, \lambda).$$

که در آن Z تابع پارش تعادلی است. در ادامه نشان می‌دهیم که تعریف ارائه شده برای آنتروپی، فراتر از سازگاری با روابط ترمودینامیک تعادلی چه خواص دیگری دارد؟ نشان می‌دهیم که این تعریف برای آنتروپی،

^۳ تابع چگالی احتمال دارای بعد فیزیکی است و لگاریتم آن دارای ابهام است. در سامانه‌های فیزیکی با کمک یک طول ریزمقیاس، مثلاً طول موج گرمایی مولکول‌ها λ_T ، می‌توان رابطه لگاریتمی را به صورت دقیق‌تر و بدون ابهام $\ln(\mathcal{C} \lambda_T^3)$ جایگزین کرد.

چگونه قانون دوم ترمودینامیک را به عنوان یک نتیجه برآورده می‌کند.
آیا آنتروپی به مسیر بستگی دارد؟ بله، تغییر آنتروپی نسبت داده شده به محیط به مسیر بستگی دارد ولی آنتروپی سامانه (ذره کلوییدی) مستقل از مسیر است. در این صورت تغییر آنتروپی کل هم به مسیر بستگی دارد.

۳.۱۱ قانون دوم

یک فرآیند ترمودینامیکی متناظر با مسیر $x(\tau)$ را در نظر بگیرید. در این فرآیند، آنتروپی کل چگونه تغییر می‌کند؟ می‌خواهیم نشان دهیم اگر از تغییرات آنتروپی کل، یعنی مجموع سهم‌های سامانه و منبع، روی تابع توزیع ذرات میانگین‌گیری شود، نتیجه همواره افزایشی است. ابتدا توجه کنیم که تغییرات آنتروپی کل به صورت زیر است:

$$\Delta s_{\text{tot}} = s(\tau) + \Delta s_{\text{in}}[x(\tau)] = s(\tau) + T^{-1} F \circ dx \rightarrow \dot{s}_{\text{tot}} = \dot{s}(\tau) + T^{-1} F \circ \dot{x}.$$

از طرف دیگر، برای محاسبه تغییرات زمانی آنتروپی سامانه، توجه کنیم که تغییرات زمانی دو سهم دارد، یکی وابستگی صریح به زمان و دیگری وابستگی زمانی که از طریق $x(\tau)$ وارد می‌شود:

$$s = -k_B \ln \mathcal{C}(x(\tau), \tau) \rightarrow \dot{s} = -k_B \mathcal{C}^{-1} (\partial_\tau \mathcal{C} + \dot{x} \partial_x \mathcal{C}).$$

در نتیجه تغییرات زمانی آنتروپی کل می‌شود:

$$\dot{s}_{\text{tot}}(x(\tau), \tau) = -k_B \mathcal{C}^{-1} (\partial_\tau \mathcal{C} + \dot{x} \partial_x \mathcal{C}) + T^{-1} F \circ \dot{x}.$$

تابع چگالی احتمال در رابطه $\partial_\tau \mathcal{C} = -\partial_x j$ با جریان $j = -D \partial_x \mathcal{C} + \mu F \mathcal{C}$ صدق می‌کند. تغییرات مکانی چگالی را بر حسب جریان به صورت $\partial_x \mathcal{C} = -j/D + (\mu/D) F \mathcal{C}$ بازنویسی کرده و در رابطه بالا قرار داده و رابطه نهایی را به کمک $D = \mu k_B T$ ساده می‌کنیم:

$$\begin{aligned} \dot{s}_{\text{tot}}(x(\tau), \tau) &= -k_B \mathcal{C}^{-1} \partial_\tau \mathcal{C} + \frac{k_B}{D \mathcal{C}} j \circ \dot{x} \\ &= -k_B \mathcal{C}^{-1} \partial_\tau \mathcal{C} + \frac{k_B}{D} \left(\frac{j}{\mathcal{C}} \cdot \dot{x} + \frac{2D}{2} \partial_x \frac{j}{\mathcal{C}} \right), \end{aligned} \quad (42)$$

در خط دوم، با افزودن جمله رانشی، حاصل ضرب استراتونوویچ را در نمایش ایتو بازنویسی کرده‌ایم. اکنون از رابطه بالا که نرخ تغییرات آنتروپی است میانگین‌گیری می‌کنیم. میانگین‌گیری در دو مرحله باید صورت گیرد. اولاً روی تمام مسیرهایی که در زمان τ به نقطه $x(\tau)$ می‌رسند و سپس میانگین‌گیری روی تمامی عناصر

آنسامبل که با چگالی احتمال $\mathcal{C}$ داده می‌شوند. پس کارمان محاسبه انتگرال‌های زیر است:

$$\begin{aligned}\langle \dot{s}_{\text{tot}}(x(\tau), \tau) \rangle &= -k_B \partial_\tau \int dx \mathcal{C} + \frac{k_B}{D} \int dx \left(j \cdot \dot{x} + D \mathcal{C} \partial_x \frac{j}{\mathcal{C}} \right) \\ &= 0 + \frac{k_B}{D} \int dx \left(j \cdot \dot{x} + \frac{j}{\mathcal{C}} (-D \partial_x \mathcal{C}) \right) \\ &= 0 + \frac{k_B}{D} \int dx \frac{j^2}{\mathcal{C}}.\end{aligned}\quad (43)$$

در خط دوم، جمله اول به‌خاطر پایستگی احتمال صفر شده است. در خط دوم، جمله آخر با انتگرال‌گیری جزء‌به‌جز به دست آمده است. برای دریافت نتیجه اصلی، توجه کنید که اولاً $j^2 \geq 0$ و همچنین $\mathcal{C} \geq 0$ ، نتیجه نهایی به‌صورت زیر حاصل می‌شود:

$$\langle \dot{s}_{\text{tot}}(x(\tau), \tau) \rangle \geq 0.$$

نتیجه بالا قانون دوم ترمودینامیک است. به این صورت قانون دوم، نه به عنوان یک قانون تجربی، بلکه به‌صورت یک نتیجه که ارزش آماری دارد به دست آمد.

۴.۱۱ میانگین نرخ تولید آنتروپی: نمایش انتگرال مسیر

میانگین نرخ تولید آنتروپی، در نمایش انتگرال مسیر چگونه محاسبه شود؟ آنتروپی تولیدی در یک بازه زمانی t را محاسبه کرده، بعد از میانگین‌گیری بر اندازه زمان تقسیم می‌کنیم:

$$\begin{aligned}\Sigma = k_B^{-1} \langle \dot{s}_{\text{tot}} \rangle &= k_B^{-1} \left\langle \frac{\Delta s_{\text{tot}}}{t} \right\rangle = \frac{1}{t} \left\langle \ln \frac{\mathcal{C}(x_0, 0) \mathcal{P}[x(\tau)|x_0]}{\mathcal{C}(x_t, t) \mathcal{P}[\bar{x}(\tau)|\bar{x}_0]} \right\rangle \\ &= \frac{1}{t} \ln \frac{\mathcal{C}(x_0, 0)}{\mathcal{C}(x_t, t)} + \frac{1}{t} \left\langle \ln \frac{\mathcal{P}[x(\tau)|x_0]}{\mathcal{P}[\bar{x}(\tau)|\bar{x}_0]} \right\rangle\end{aligned}\quad (44)$$

جمله اول سهمی ندارد و جمله دوم به‌صورت زیر می‌شود:

$$\Sigma = \frac{1}{t} \left\langle \ln \frac{\mathcal{P}[x(\tau)|x_0]}{\mathcal{P}[\bar{x}(\tau)|\bar{x}_0]} \right\rangle = \frac{1}{k_B T} \langle F \circ \dot{x} \rangle. \quad (45)$$

این رابطه آشنایی است. توجه کنید که سهم جمله نیروی پایستار در عبارت بالا به‌صورت زیر است:

$$-\langle \partial_x U \circ \dot{x} \rangle = -\frac{d}{dt} \langle U \rangle \rightarrow 0 \quad \text{برای حالت پایا}$$

در واقع در حالت پایا، نیروهای پایستار سهمی در تولید آنتروپی ندارند. به این صورت برای حالتی که تنها یک نیروی خارجی ثابت داریم $F = f^e$:

$$\Sigma = \frac{1}{k_B T} \langle f^e \circ \dot{x} \rangle = \frac{1}{k_B T} f^e \langle \dot{x} \rangle = \frac{1}{k_B T} \times f^e \times \mu f^e = \frac{\mu}{k_B T} f^{e2}. \quad (46)$$

به آسانی نشان دهید که رابطه؟؟ هم در حد نیروی خارجی ثابت به نتیجه بالا می‌انجامد.

۵.۱۱ قضایای افت‌وخیز انتگرالی و افت‌وخیز تفصیلی

آنتروپی کل، علاوه بر اینکه قانون دوم ترمودینامیک را برآورده می‌کند، در یک رابطه قوی‌تر با عنوان قضیه افت‌وخیز انتگرالی (Integral fluctuation theorem) صدق می‌کند. برای به دست آوردن این رابطه به صورت زیر عمل می‌کنیم. شرط بهنجار بودن برای مسیرها را پیش از این به صورت زیر داشتیم:

$$\int \mathcal{D}[x] \mathcal{P}[x(\tau)|x_0] P_0(x_0) = 1,$$

رابطه بهنجارش برای مسیرهای وارون شده هم برقرار است:

$$\int \mathcal{D}[\bar{x}] \mathcal{P}[\bar{x}(\tau)|\bar{x}_0] P_1(\bar{x}_0) = 1.$$

در دو رابطه اخیر، $P_0(x_0)$ و $P_1(\bar{x}_0)$ توابع توزیع دلخواه و بهنجار برای نقاط آغازین مسیرهای اصلی و وارون هستند. شرط بهنجار بودن برای مسیرهای وارون شده را به صورت زیر بازنویسی کنیم:

$$\begin{aligned} 1 &= \int \mathcal{D}[\bar{x}] \frac{\mathcal{P}[\bar{x}(\tau)|\bar{x}_0] P_1(\bar{x}_0)}{\mathcal{P}[x(\tau)|x_0] P_0(x_0)} \mathcal{P}[x(\tau)|x_0] P_0(x_0) \\ &= \int \mathcal{D}[\bar{x}] e^{-\frac{\Delta s_m}{T}} \frac{P_1(\bar{x}_0)}{P_0(x_0)} \mathcal{P}[x(\tau)|x_0] P_0(x_0) \\ &= \int \mathcal{D}[x] e^{-\frac{\Delta s_m}{k_B}} \frac{P_1(\bar{x}_0)}{P_0(x_0)} \mathcal{P}[x(\tau)|x_0] P_0(x_0), \end{aligned} \quad (47)$$

در خط دوم، از رابطه گرما و آنتروپی مبادله شده با منبع که پیش از این به دست آمده بود استفاده کرده‌ایم. در خط سوم، با تغییر متغیر، انتگرال روی مسیرهای وارون را به انتگرال روی مسیرهای اصلی تبدیل کرده‌ایم. توجه کنید در این تغییر متغیر اخیر، ژاکوبین ۱ است. رابطه نهایی را به صورت زیر بنویسیم:

$$\left\langle e^{-\frac{\Delta s_m}{k_B}} \frac{P_1(x_t)}{P_0(x_0)} \right\rangle = 1. \quad (48)$$

که از $\bar{x}_0 = x_t$ استفاده شده است. یک انتخاب طبیعی برای توابع توزیع $P_0(x_0)$ و $P_1(x_t)$ ، جواب معادله اسمولوخوفسکی یعنی $\mathcal{C}(x(\tau), \tau)$ است:

$$P_0 = \mathcal{C}(x_0, 0), \quad P_1 = \mathcal{C}(x_t, t),$$

با این انتخاب و توجه به تعریفی که پیش‌تر برای آنتروپی داشتیم، دیده می‌شود:

$$\frac{P_1(x_t)}{P_0(x_0)} = e^{-\frac{\Delta s}{k_B}}.$$

در نتیجه رابطه عمومی زیر برای آنتروپی کل به دست می‌آید:

$$\langle e^{-\frac{\Delta s_{\text{tot}}}{k_B}} \rangle = 1. \quad (49)$$

این رابطه به قضیه افت‌وخیز انتگرالی موسوم است. میانگین‌گیری روی تمامی مسیرهایی است که از نقطه $(x_0, 0)$ تا نقطه (x_t, t) ادامه می‌یابند. در رابطه افت‌وخیز انتگرالی، میانگین‌گیری روی مسیرها است ولی آن را طور دیگری هم می‌توان تفسیر کرد: از آنجا که هر مسیر متناظر با یک مقدار تغییر آنتروپی است، میانگین‌گیری روی مسیرها را می‌توان معادل با میانگین‌گیری روی افت‌وخیزهای آنتروپی گرفت. برای یک فرآیند ترمودینامیکی که دو نقطه آغازین و نهایی را به هم وصل می‌کند، آنتروپی یک کمیت افت‌وخیزکننده است. برای هر تغییر آنتروپی به اندازه σ ، تابع توزیع افت‌وخیزهای تغییر آنتروپی را با $P(\sigma)$ نشان دهیم. برای تابع توزیع آنتروپی از نماد تکراری استفاده کرده‌ایم. قضیه افت‌وخیز انتگرالی یک قید روی تابع توزیع افت‌وخیزهای آنتروپی است:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\sigma P(\sigma) e^{-\frac{\sigma}{k_B}} = 1.$$

یک پیامد مهم قضیه افت‌وخیز انتگرالی، قانون دوم ترمودینامیک است. با توجه به قضیه ریاضی جنسن، $\langle e^A \rangle \geq e^{\langle A \rangle}$ ، قضیه بالا به قانون دوم ترمودینامیک می‌رسد:

$$\langle \Delta s_{\text{tot}} \rangle \geq 0.$$

مشابه ترمودینامیک ماکروسکوپی، در رابطه بالا تساوی مختص فرآیندهای تعادلی است. برای فرآیندهای تعادلی که قاعداً برگشت‌پذیر هم هستند، تساوی یعنی صفر شدن تولید آنتروپی، نه تنها به صورت میانگین برقرار است بلکه به صورت قوی‌تر برای هر فرآیند به تنهایی هم برقرار است.

برای فرآیندهای غیرتعادلی، رابطه قانون دوم فقط به صورت میانگین برقرار است. هر مسیر متناظر با یک تغییر آنتروپی است. به رابطه افت‌وخیز انتگرالی $\langle e^{-\Delta s_{\text{tot}}/k_B} \rangle = 1$ بازگردیم. برای یک تغییر افزایشی آنتروپی، عامل $e^{-\Delta s_{\text{tot}}/k_B} < 1$ ، در نتیجه لازم است تا برای برخی مسیرها آنتروپی کاهشی شود تا به صورت میانگین رابطه $\langle e^{-\Delta s_{\text{tot}}/k_B} \rangle = 1$ برقرار بماند. به بیان دیگر برای مسیرهای تنها، لزوماً قانون دوم صادق نیست. آنچه تضمین شده است، میانگین تغییر آنتروپی روی مسیرهاست که حتماً افزایشی است.

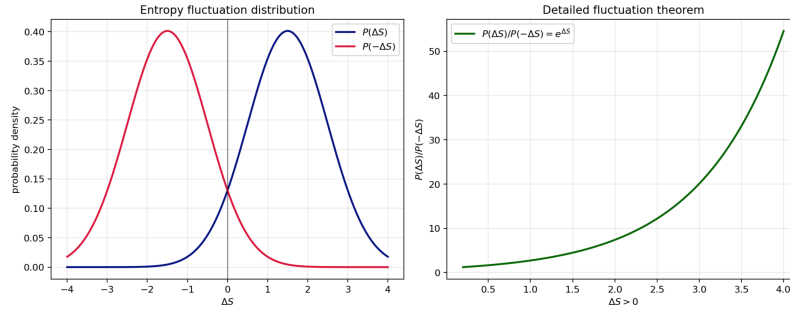
علاوه بر قضیه افت‌وخیز انتگرالی، می‌توان نشان داد در حالت پایا، تابع توزیع افت‌وخیزهای آنتروپی در رابطه قوی‌تر زیر صدق می‌کند:

$$\frac{P(+\sigma)}{P(-\sigma)} = e^{\frac{\sigma}{k_B}}. \quad (50)$$

این رابطه به قضیه افت‌وخیز تفصیلی موسوم است. در این رابطه، احتمال مشاهده یک تغییر آنتروپی به اندازه $+\sigma$ با احتمال مشاهده یک تغییر آنتروپی به اندازه $-\sigma$ مقایسه می‌شود. توجه کنید که فرآیندی که متناظر با تغییر آنتروپی $-\sigma$ است، وارون‌شده فرآیندی است که در آن آنتروپی به اندازه $+\sigma$ تغییر می‌کند.

چند پیامد مهم این رابطه را در نظر بگیرید: مطابق این رابطه، احتمال مشاهده یک افت‌وخیز کاهشی آنتروپی به صورت نمایی از یک افت‌وخیز افزایشی آنتروپی کمتر است. برای سامانه‌های بزرگ، $\sigma \gg k_B$ ، و مشاهده یک افت‌وخیز کاهشی به صورت نمایی نادر می‌شود. برای سامانه‌های مزوسکوپی $\sigma \sim k_B$ ، و

احتمال مشاهده افت و خیزهای کاهشی با افت و خیزهای افزایشی هم مرتبه می شوند. شکل ۷، بصورت شهودی و کیفی تابع توزیع افت و خیزهای آنتروپی را نشان می دهد. این تابع در شرط افت و خیز تفصیلی صدق می کند. در قسمت چپ، منحنی آبی یک شکل شهودی برای تابع توزیع آنتروپی است. توجه کنید منحنی قرمز تصویر آینه ای آن یعنی $P(-\sigma)$ را نشان می دهد. با این انتخاب شهودی برای تابع توزیع آنتروپی، شکل سمت راست را به دست آورده ایم که شرط افت و خیز تفصیلی را برآورده می کند.



شکل ۷: تابع توزیع افت و خیزهای آنتروپی بصورت کیفی رسم شده است.

۶.۱۱ اثبات قضیه افت و خیز تفصیلی انتگرالی

برای اثبات رابطه افت و خیز تفصیلی (detailed fluctuation theorem) به صورت زیر عمل می کنیم: از آنجا که هر مسیر (بین تمام مسیرهایی که نقطه x_0 و x_t را به هم وصل می کنند) متناظر با یک میزان تغییر آنتروپی است، پس اگر بخواهیم احتمال مشاهده آنتروپی به میزان σ را محاسبه کنیم، باید ببینیم چه تعداد مسیر متناظر با این آنتروپی داریم. تابع توزیع احتمال برای افت و خیزهای آنتروپی طبق تعریف به صورت زیر است:

$$P(+\sigma) = \int dx_0 \int_{x(\tau): \Delta s_{\text{tot}} = +\sigma} \mathcal{D}[x(\tau)] P^{\text{ss}}(x_0) \mathcal{P}[x(\tau) | x_0] \quad (51)$$

و

$$P(-\sigma) = \int dx_0 \int_{x(\tau): \Delta s_{\text{tot}} = -\sigma} \mathcal{D}[x(\tau)] P^{\text{ss}}(x_0) \mathcal{P}[x(\tau) | x_0]$$

که در آنها انتگرال های مسیر مقید به مسیرهایی هستند که سهمشان در تغییر آنتروپی برابر با $+\sigma$ ($-\sigma$) باشد. با یک تغییر متغیر، می خواهیم انتگرال (خط اول) روی مسیرهای $x(\tau)$ را به انتگرال روی مسیرهای وارون شده $\bar{x}(\tau)$ تبدیل کنیم. اولاً توجه کنیم که:

$$\Delta s_{\text{tot}}[\bar{x}(\tau)] = -\Delta s_{\text{tot}}[x(\tau)],$$

و همچنین داریم:

$$\mathcal{P}[x(\tau) | x_0] = \mathcal{P}[\bar{x}(\tau) | \bar{x}_0] e^{\Delta s_{\text{tot}}[x(\tau)]/k_B} \frac{P^{\text{ss}}(x_t)}{P^{\text{ss}}(x_0)}$$

با جایگزینی $\Delta s_{\text{tot}}[x(\tau)] = +\sigma$ و $\bar{x}_0 = x_t$ انتگرال موجود در رابطه ۵۱ به صورت زیر می شود:

$$P(+\sigma) = \int dx_0 \int_{\bar{x}(\tau)} \mathcal{D}[\bar{x}(\tau)] P^{\text{ss}}(x_0) \left[\mathcal{P}[\bar{x}(\tau) | x_t] e^{+\sigma/k_B} \frac{P^{\text{ss}}(x_t)}{P^{\text{ss}}(x_0)} \right]$$

که عامل $P^{\text{ss}}(x_0)$ ساده می شود:

$$P(+\sigma) = e^{+\sigma} \int dx_t \int_{\bar{x}(\tau)} \mathcal{D}[\bar{x}(\tau)] P^{\text{ss}}(x_t) \mathcal{P}[\bar{x}(\tau) | x_t]$$

انتگرال رابطه بالا دقیقاً تابع توزیع مشاهده یک تغییر آنتروپی $-\sigma$ در مسیر واقعی را می دهد، زیرا در حالت پایا یک فرآیند با وارون شده اش دارای وزن آماری یکسان هستند. در نتیجه:

$$\int dx_t \int_{\bar{x}(\tau)} \mathcal{D}[\tilde{x}(\tau)] P^{\text{ss}}(x_t) \tilde{\mathcal{P}}[\tilde{x}(\tau) | x_t] = P(-\sigma)$$

پس نتیجه نهایی می شود:

$$P(+\sigma) = e^{+\sigma/k_B} P(-\sigma)$$

و این صورت قضیه افت و خیز تفصیلی است.

۱۲ روابط یارژینسکی و کروکز

فرض کنید هیچ نیروی غیر پایستار نداریم $f = 0$ و وابستگی زمانی پتانسیل از طریق پارامتر کنترل به صورت $U(x, \lambda(t))$ داده شده است. علاوه بر این فرض کنید در لحظه اول سامانه در یک حالت تعادلی باشد که با تابع توزیع زیر داده شده باشد:

$$P_0(x_0) = e^{-\frac{U(x_0, \lambda_0) - F(\lambda_0)}{k_B T}},$$

و برای تابع توزیع نقطه نهایی هم انتخاب زیر را داریم:

$$P_1(x_t) = e^{-\frac{U(x_t, \lambda_t) - F(\lambda_t)}{k_B T}}.$$

با قرار دادن انتخاب های بالا در رابطه ۴۸، می بینیم که:

$$\left\langle e^{-\frac{\Delta s_{\text{m}}}{k_B}} \frac{P_1(x_t)}{P_0(x_0)} \right\rangle = \left\langle e^{-\frac{w - \Delta U}{k_B T}} \frac{P_1(x_t)}{P_0(x_0)} \right\rangle = \left\langle e^{-\frac{w - \Delta F}{k_B T}} \right\rangle = 1. \quad (52)$$

به صورت خلاصه نتیجه مهم زیر به دست می آید:

$$\left\langle e^{-\frac{w}{k_B T}} \right\rangle = e^{-\frac{\Delta F}{k_B T}}. \quad (53)$$

در رابطه بالا که به رابطه یارژینسکی موسوم است، اختلاف انرژی آزاد دو حالت ابتدا و انتها که یک کمیت تعادلی است یعنی $\Delta F = F(\lambda_t) - F(\lambda_0)$ ، به میانگین غیرتعادلی $e^{-w/k_B T}$ مربوط می‌شود. در واقع با یک سری اندازه‌گیری غیرتعادلی از کار و میانگیری روی آنها می‌توان یک مشخصه تعادلی، یعنی انرژی آزاد را به‌دست آورد. میانگین‌گیری روی تمام مسیرهای مختلف صورت می‌گیرد.

در بخش پیشین، نشان داده شد که متناظر با قضیه افت‌وخیز انتگرالی یک رابطه افت‌وخیز تفصیلی هم وجود دارد. این دو رابطه اخیر روابطی بودند برای افت‌وخیز آنتروپی. رابطه یارژینسکی در مورد افت‌وخیز کار است. طبق رابطه یارژینسکی، کار انجام‌شده در یک فرآیند، کمیتی افت‌وخیزکننده است. می‌توان نشان داد متناظر با رابطه یارژینسکی، یک رابطه افت‌وخیز تفصیلی برای تابع توزیع احتمال کار به‌صورت زیر وجود دارد که با رابطه کروکز مشهور است:

$$\frac{P(+w)}{P(-w)} = e^{\frac{w - \Delta F}{k_B T}}.$$

این رابطه احتمال مشاهده کار با اندازه مشخص w را با احتمال مشاهده کار با اندازه $-w$ (طبعاً در فرآیند وارون‌شده زمانی)، مقایسه می‌کند. گاهی تمایل داریم این موضوع را صریحاً و با بازنویسی رابطه بالا به‌صورت زیر نشان دهیم:

$$\frac{P_f(+w)}{P_r(-w)} = e^{\frac{w - \Delta F}{k_B T}}.$$

این رابطه اجازه می‌دهد با اندازه‌گیری تابع توزیع کار، اختلاف انرژی آزاد بین حالت‌ها را به دست آوریم. در قسمت بعدی به آزمایشی اشاره می‌شود که رابطه بالا را می‌آزماید.

۱۳ آزمایش کشیدن RNA

هرچند رابطه کروکز، یعنی آخرین رابطه قسمت قبلی را برای حرکت یک ذره براونی روی مسیرهای تصادفی به‌دست آوردیم ولی به‌صورتی که نوشته شده است برای تمام فرآیندهای افت‌وخیزکننده گرمایی صادق است. مثلاً ماکرومولکول RNA را در نظر بگیرید که با گرفتن دو سر آن توسط انبرک نوری و کشیدن آنها سعی می‌کنیم تاخوردگی RNA را باز کنیم [۱۲]. در واقع این یک پلیمر تک‌رشته‌ای ولی معمولاً روی خودش تاخورده و تشکیل یک ساختار دورشته‌ای موسوم به سنجاق سر می‌دهد. به شکل ۸ نگاه کنید. با مشاهده افت‌وخیز کار در فرآیندهای بازشدن و بسته‌شدن تاخوردگی‌ها که وارون هم هستند می‌توان تابع توزیع کار و از آنجا انرژی آزاد ناشدگی را یافت. مولکول RNA یک مولکول تک‌رشته‌ای پلیمری است که از مولکول‌های باز مختلف درست شده. این مولکول می‌تواند خودبه‌خودی تاخورده و تشکیل ساختار سنجاقی hairpin بدهد. در این حالت قسمت‌هایی از رشته با قسمتی دیگر از همان رشته کنار هم قرار گرفته و جفت‌بازهای مکمل با هم پیوند هیدروژنی می‌دهند. در آزمایش مورد نظر این ساختار دورشته‌ای از هم باز می‌شود. با اعمال نیرو می‌توان یک جفت‌باز پیوندی را باز کرد یا اجازه داد پیوند بازشده مجدداً تشکیل شود. رابطه اخیر در قسمت قبل را برای $w = \Delta F$ می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$P_f(\Delta F) = P_r(-\Delta F).$$

یعنی نقطه تلاقی دو تابع توزیع کار در فرآیندهای بازشدن و بسته شدن، $P_f(w)$ و $P_r(-w)$ ، مقدار انرژی آزاد تاخوردگی را می‌دهد. این موضوع در شکل ۸ مشخص است. آزمایش با سرعت‌های مختلف (رنگ‌های

مختلف منحنی) تکرار شده و همواره انرژی تاخوردگی برابر با $W = 110k_B T$ به دست آمده است.

۱۴ سامانه با حالت‌های گسسته

ایده‌های مطرح شده در بخش‌های پیشین را به سادگی می‌توان به سامانه‌هایی که حالت‌های در دسترسشان گسسته است تعمیم داد. آن چیزی که مهم است مارکوفی بودن حرکت است. فرض کنید حالت‌های گسسته‌ای که در دسترس سامانه است را با مجموعه $\{x\}$ ، احتمال بودن در هر حالت را با $P_x(\tau)$ و نرخ گذار بین حالت‌ها را با

$$k_{x \rightarrow x'} = k_{x'x}$$

نشان دهیم. مشابه قبل پارامتر کنترل وابسته به زمان با $\lambda(\tau)$ مشخص شده است. دینامیک مارکوفی سامانه با رابطه زیر داده می‌شود:

$$\frac{d}{d\tau} P_x(\tau) = \sum_{x' \neq x} j_{xx'} = \sum_{x' \neq x} (k_{xx'} P_{x'} - k_{x'x} P_x), \quad \sum_x P_x(\tau) = 1.$$

در رابطه بالا $j_{xx'}$ جریان خالص وارد شده به حالت x است.

برگشت پذیری میکروسکوپی اگر متناظر با هر پرش $k_{xx'}$ پرش در جهت عکس یعنی $k_{x'x}$ هم وجود داشته باشد (البته نه لزوماً با نرخ‌های برابر)، می‌گوییم سامانه دارای برگشت پذیری میکروسکوپی است. شبکه متصل در حالتی که فضای حالت‌ها پیوسته است، رابطه بالا را می‌توان به صورت یک قانون پایستگی احتمال دید. برگردیم به حالت‌های گسسته، تمام حالت‌های سامانه تشکیل یک شبکه می‌دهند و اگر تمام نقاط این شبکه به تمام نقاط دیگر، دست‌کم از یک راه، قابل دسترسی باشد می‌گوییم شبکه حالت‌ها، یک شبکه متصل است. به شبکه‌ها می‌توان ماتریس مجاورت (عناصر ماتریس = نرخ گذار) نسبت داد. مطابق یک قضیه اساسی در جبر خطی که در مورد ویژه مقدار ماتریس‌های مربعی با عناصر مثبت و کاهش ناپذیر صحبت می‌کند، اطلاعات مناسبی از حالت تعادل سامانه به دست می‌آید. مطابق قضیه پرون-فروبنیوس Perron-Frobenius، برای یک شبکه متناهی و متصل، ویژه مقداری از ماتریس مجاورت که قسمت حقیقی‌اش بیشترین است، حتماً کاملاً حقیقی و غیرتهگن است. و ویژه بردار مرتبط با آن هم حتماً دارای مؤلفه‌های مثبت است. برای یک سامانه فیزیکی با قید بهنجار بودن احتمال‌ها، لازم می‌شود تا این بزرگ‌ترین ویژه مقدار صفر شود وگرنه قید بهنجار بودن قابل اعمال نخواهد بود. ویژه بردار متناظر با این ویژه مقدار، حالت تعادل یا حالت پایای سامانه خواهد بود که با P_x^s نشان خواهیم داد و سامانه در زمان‌های بسیار بزرگ به آن می‌رسد. **حالت پایا** حالت پایا جواب رابطه $\sum_{x'} j_{xx'} = 0$ است.

موازنه تفصیلی ولی گاهی علاقه‌مند به مطالعه حالت تعادل با شرط قوی‌تر $j_{xx'} = 0$ هستیم:^۴

$$j_{xx'} = 0 \rightarrow k_{xx'} P_{x'}^s = k_{x'x} P_x^s, \quad \forall x' \neq x$$

شرط بالا، حالت تعادل را تعریف کرده و به موازنه تفصیلی معروف است. با داشتن شرط بالا به راحتی می‌بینیم

^۴ توجه کنید که این موضوع در حالت پیوسته راحت‌تر فهمیده می‌شود. به دنبال جواب‌های $\nabla \cdot j = 0$ هستیم که اگر در مرزها بدانی جریان نیست به راحتی می‌توانیم شرط اخیر را با شرط $j = 0$ جایگزین کنیم.

که برای هر سلسله از فرآیندها رابطه زیر برقرار می‌شود:

$$k_{x_0 x_1} k_{x_1 x_2} \cdots k_{x_n x_0} = k_{x_0 x_n} \cdots k_{x_2 x_1} \cdots k_{x_1 x_0}. \quad (54)$$

واضح است که در نوشتن رابطه بالا، فرآیندهای وارون را مجاز شمرده و در واقع برگشت‌پذیری میکروسکوپی را مجاز شمرده‌ایم، یعنی برای هر گذار k_{ij} گذار وارون k_{ji} را هم داریم البته نه لزوماً با نرخ‌های برابر. رابطه بالا روی هر حلقه بسته‌ای بین حالت‌ها برقرار است، حاصلضرب نرخ‌های گذار در راستای ساعتگرد و پادساعتگرد با هم برابر می‌شوند. در قسمت‌های بعدی خواهیم دید که ترکیبی بصورت رابطه بالا، حاصلضرب نرخ‌های گذار برای فرآیندهای ترمودینامیکی و وارونشان، به گرمای مبادله شده و تغییر آنتروپی مربوط خواهد شد. **موازنه تفصیلی:** در مورد سامانه‌های ترمودینامیکی، رابطه موازنه تفصیلی معمولاً به صورت زیر است:

$$\frac{k_{xx'}}{k_{x'x}} = \frac{P_x^s}{P_{x'}^s} = e^{-\frac{\epsilon_x - \epsilon_{x'}}{k_B T}}. \quad (55)$$

که در آن ϵ_x انرژی نسبت داده شده به هر حالت است. در مورد سامانه‌های غیر ترمودینامیکی گاهی از رابطه اخیر برای تعریف انرژی استفاده می‌شود:

$$\epsilon_x = -k_B T \ln P_x^s.$$

۱.۱۴ مسیرهای تصادفی

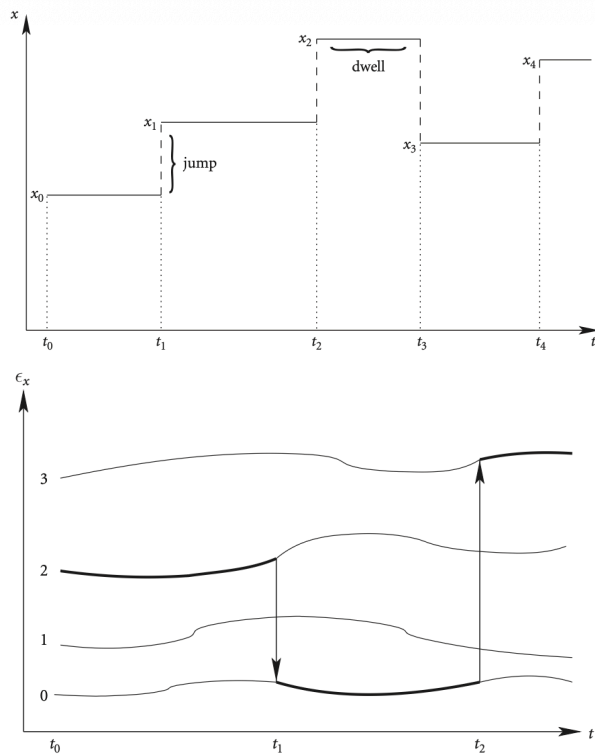
مشابه حالت‌های پیوسته، اینجا نیز به مسیری فکر کنیم که در لحظه $\tau = 0$ از x_0 شروع شده و تا لحظه $\tau = t$ ادامه پیدا می‌کند. حالت سامانه در لحظه آخر را با x_t نشان دهیم. مشابه قبل نمی‌خواهیم بینیم این ذره که از نقطه اول حرکتش شروع می‌شود کجا می‌رود، می‌خواهیم بینیم هر کدام از تعداد زیاد مسیرهای ممکن که می‌توان تصور کرد، چه احتمالی دارد. پس به یک مسیر مشخص که از حالت‌های مشخصی عبور می‌کند علاقه‌مندیم. مطابق شکل ۹، یک مسیر خاص به این صورت است: در لحظه $\tau = t_0$ در حالت x_0 است، در همان حالت می‌ماند تا در لحظه $\tau = t_1$ یک گذار به حالت x_1 انجام می‌شود. در همان حالت می‌ماند تا در لحظه t_2 یک گذار به حالت x_2 انجام شود و الی آخر تا در لحظه $\tau = t_f$ به حالت نهایی x_f برسد. می‌خواهیم احتمال گذر برای این مسیر تصادفی را بیابیم، آن را به صورت زیر نمایش می‌دهیم:

$$\mathcal{P}[x(\tau)] = \mathcal{P}[x(\tau)|x_0] P_{x_0}(t_0).$$

قبل از اینکه به سؤال بالا پاسخ دهیم، به سؤال کوچک‌تری برسیم: سامانه‌ای که در لحظه t_0 در حالت x_0 است، احتمال اینکه در همان حالت به مدت $t_1 - t_0$ ثانیه بماند چقدر است؟ نرخ گذار

$$1 - dt \sum_{x \neq x_0} k_{xx_0} = 1 - dt k_{x_0}^{\text{out}} \sim e^{-dt k_{x_0}^{\text{out}}}$$

احتمال این را نشان می‌دهد که در یک زمان بی‌نهایت کوچک dt سامانه در حالت x_0 بماند (گذار به هیچ حالت دیگری را انجام ندهد). در این صورت احتمال ماندن سامانه در حالت x_0 در یک بازه زمان متناهی



شکل ۹: بالا: یک مسیر تصادفی در فضای حالت‌ها نشان داده شده است. پایین: یک مسیر در فضای انرژی نشان داده شده است. سامانه از زمان t_0 تا t_1 در حالت انرژی ϵ_2 است. در این بازه زمانی به خاطر تغییر پارامتر کنترل، انرژی آن تراز کمی تغییر می‌کند (این کار اولین سازوکار غیرتعادلی کردن است). در پایان این بازه سامانه به تراز انرژی ϵ_0 گذار می‌کند. در فرآیند گذار، نرخ گذار را می‌توان با عوامل خارجی تغییر داد (این دومین سازوکار غیرتعادلی کردن است). در این گذار منبع گرمایی (محیط) انرژی $q_{02} = \epsilon_2 - \epsilon_0 + \Delta_{02}$ را می‌گیرد. اگر سامانه و منبع در تعادل بودند $\Delta_{02} = 0$ و حالا که در تعادل نیستند، $\Delta_{02} \neq 0$ و میزان مبادله گرما را نشان می‌دهد. هر دوی عوامل گفته‌شده، تغییر انرژی با کنترل پارامتر خارجی و تغییر نرخ گذار، مجموعاً کار انجام‌شده روی سامانه را تشکیل می‌دهند. مثلاً برای همین تکه کوچک مسیر که بحث شد کار می‌شود:

$$w = \int_{t_0}^{t_1} \dot{\lambda}(t') \epsilon_2(\lambda) dt' + \Delta_{02}$$

$t_1 - t_0$ به صورت زیر از گسسته‌سازی آن بازه به زمان‌های بی‌نهایت کوچک به دست می‌آید:

$$\text{prob. dwell} = e^{-dt k_{x_0}^{\text{out}}} \times e^{-dt k_{x_0}^{\text{out}}} \dots = e^{-\int_{t_0}^{t_1} dt' k_{x_0}^{\text{out}}(t')}.$$

اکنون با داشتن رابطه بالا، احتمال عبور از یک مسیر مشخص در شبکه حالت‌ها به صورت زیر می‌شود:

$$\mathcal{P}[x(\tau)] = e^{-\int_{t_n}^{t_f} dt' k_{x_0}^{\text{out}}(t')} \times \dots \times k_{x_2 x_1} \times e^{-\int_{t_1}^{t_2} dt' k_{x_0}^{\text{out}}(t')} \times k_{x_1 x_0} \times e^{-\int_{t_0}^{t_1} dt' k_{x_0}^{\text{out}}(t')} P_{x_0}(t_0).$$

این احتمال به صورت زیر بهنجار است:

$$\sum_{x_0} \int \mathcal{D}[x] \mathcal{P}[x] = \sum_{x_0} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{x_1, x_2, \dots, x_n} \int_{t_0}^{t_2} dt_1 \int_{t_1}^{t_3} dt_2 \times \dots \mathcal{P}[x] = 1.$$

در رابطه بالا روی تمام حالت‌های اولیه x_0 ، روی تمام تعداد نقاط میانی که می‌توان در نظر گرفت (مسیرهایی با $n = 0$ نقطه میانی، $n = 1$ نقطه میانی و الی آخر)، روی تمام ترکیب‌هایی که برای نقاط میانی می‌توان برگزید و در نهایت روی تمام بازه‌های زمانی که می‌توان در هر نقطه میانی توقف کرد جمع بسته می‌شود. در محاسبه انتگرال‌ها، ابتدا روی t_1 بعد روی t_2 و الی آخر، انتگرال گرفته می‌شود.

۲.۱۴ کار، گرما

برای ادامه بحث سامانه‌های فیزیکی، آنهایی که مفهوم تراز انرژی برای آنها وجود دارد، را در نظر بگیریم. این سامانه دارای ترازهای گسسته انرژی متناظر با هر حالت است که با $\epsilon_x(\lambda(\tau))$ نشان می‌دهیم. در یک گذار از زمان t_0 تا t_f که پارامتر کنترلی و حالت سامانه عوض می‌شود، تغییر انرژی (تغییر انرژی درونی) را با

$$U = \epsilon_{x_f}(t_f) - \epsilon_{x_0}(t_0),$$

نشان می‌دهیم.

مفاهیم کار، گرما و آنتروپی در سامانه‌های گسسته به صورت زیر است. اول به کار فکر کنیم. سامانه به ۲ طریق با خارج ارتباط دارد، یکی از طریق پارامتر کنترل وابسته به زمان که انرژی‌ها را به صورت $\epsilon_x(\lambda(\tau))$ تغییر می‌دهد. دومین سازوکار برهمکنش سامانه با خارج به این صورت است که می‌توان نرخ‌های گذار را تغییر داد. در این دومین صورت از کار، تغییر نرخ‌های گذار از شکل تعادلی آنها به صورت زیر داده می‌شود:

$$\frac{k_{xx'}}{k_{x'x}} = e^{-\frac{\epsilon_x - \epsilon_{x'} - \Delta_{xx'}}{k_B T}}.$$

که در آن $\Delta_{xx'}$ مقدار لحظه‌ای انرژی آزاد است که از برهمکنش با خارج به سامانه می‌رسد، مثلاً این تغییر در نرخ گذار می‌تواند از واکنش‌های شیمیایی تأمین شود. به رابطه بالا، موازنه تفصیلی تعمیم یافته گفته می‌شود. اکنون با در نظر گرفتن هر دو روش بالا که در واقع انجام کار روی سامانه را می‌رسانند، می‌توانیم کار وابسته به مسیر را، برای مسیری که قبلاً معرفی شده و از یک حالت 0 شروع و به n حالت دیگر سر می‌زند، به صورت زیر بنویسیم:

$$w[x(\tau)] = \sum_{k=0}^n \int_{t_k}^{t_{k+1}} dt' \dot{\lambda} \partial_{\lambda} \epsilon_{x_k} + \sum_{k=1}^n \Delta_{x_k x_{k-1}}. \quad (56)$$

جمله اول سهم ناشی از تغییر پارامتر کنترل وقتی که ذره در حالت‌ها متوقف است و دومی سهم کار در گذار بین حالت‌هاست.

گرما چطور: گرما قسمتی از انرژی است که سامانه با منبع مبادله می‌کند. این اتفاق، یعنی مبادله انرژی با منبع فقط در گذارهای بین حالت‌ها رخ می‌دهد. در زمان‌هایی که سامانه در زمان ماندگاری در حالت‌هاست که پارامتر کنترلی تغییر می‌کند، فرض بر این است که تغییر پارامتر کنترلی آنقدر آهسته است و تغییر آن سهمی در انرژی ندارد. گرما می‌شود:

$$q[x(\tau)] = \sum_{k=1}^n (-\epsilon_{x_k}(t_k) + \epsilon_{x_{k-1}}(t_k) + \Delta_{x_k x_{k-1}}). \quad (57)$$

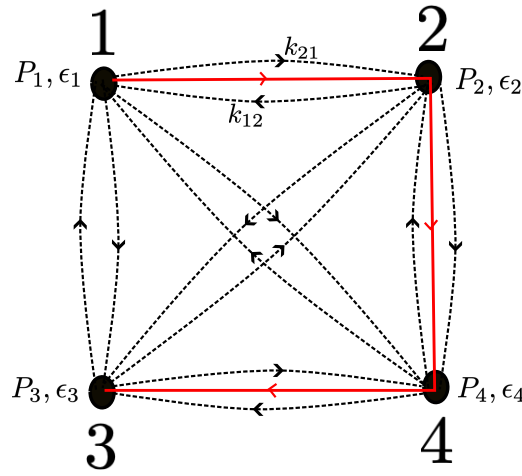
اکنون توجه کنیم:

$$w[x(\tau)] - q[x(\tau)] = \sum_{k=0}^n \int_{t_k}^{t_{k+1}} dt' \dot{\lambda} \partial_{\lambda} \epsilon_{x_k} - \sum_{k=1}^n (-\epsilon_{x_k}(t_k) + \epsilon_{x_{k-1}}(t_k)),$$

بسهولت دیده می شود که:

$$w[x(\tau)] - q[x(\tau)] = \epsilon_{x_f}(t_f) - \epsilon_{x_0}(t_0),$$

نتیجه همان است که قبلاً به عنوان انرژی درونی تعریف کرده بودیم. در این صورت و با توجه به رابطه $w - q = \Delta U$ ، تعاریف کار و گرما با قانون اول ترمودینامیک سازگارند. مثلاً یک سامانه ۴ حالت را مطابق



شکل ۱۰: یک سیستم ۴ حالت با تمام نرخ‌های گذار نشان داده شده است. یک مسیر خاص که با رنگ قرمز نشان داده شده به این صورت است: در زمان t_0 در حالت ۱ است و تا زمان t_a در آن حالت می ماند. در زمان t_a به حالت ۲ می رود و تا زمان t_b آنجا می ماند و آنگاه به حالت ۴ می رود. تا زمان t_c آنجا مانده آنگاه به تراز ۳ می رود و تا زمان نهایی t_d آنجا می ماند.

شکل ۱۰ در نظر بگیرید که حالت‌ها را با $\{1, 2, 3, 4\}$ نشان می دهیم. یک فرآیند خاص که در شکل نشان داده شده را در نظر بگیرید که مسیر $1 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow 3$ را مطابق زمان بندی توضیح داده شده زیر شکل انجام می دهد. احتمال وقوع این مسیر به صورت زیر است:

$$\mathcal{P}(1243) = e^{-\int_{t_c}^{t_d} dt' k_3^{\text{out}}(t')} \times k_{34} \times e^{-\int_{t_b}^{t_c} dt' k_4^{\text{out}}(t')} \times k_{42} \times e^{-\int_{t_a}^{t_b} dt' k_2^{\text{out}}(t')} \times k_{21} \times e^{-\int_{t_0}^{t_a} dt' k_1^{\text{out}}(t')} P_1(t_0)$$

که در آن داریم:

$$k_1^{\text{out}} = k_{21} + k_{31} + k_{41}, \quad k_2^{\text{out}} = \dots$$

گرمای داده شده به منبع در این مسیر می شود:

$$q(1243) = (\epsilon_1(t_a) - \epsilon_2(t_a) + \Delta_{21}) + (\epsilon_2(t_b) - \epsilon_4(t_b) + \Delta_{42}) + (\epsilon_4(t_c) - \epsilon_3(t_c) + \Delta_{34}).$$

در یک گذار ساده تر $2 \rightarrow 1$:

$$q_{21} = q(1 \rightarrow 2) = -\epsilon_2 + \epsilon_1 + \Delta_{21},$$

و چون

$$\frac{k_{21}}{k_{12}} = e^{\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2 + \Delta_{21}}{k_B T}},$$

پس:

$$q_{21} = q(1 \rightarrow 2) = k_B T \ln \frac{k_{21}}{k_{12}}.$$

با توجه به رابطه بین اختلاف انرژی‌ها و نرخ‌های گذار داریم:

$$q_{ij}(t) = k_B T \ln \frac{k_{ij}(t)}{k_{ji}(t)},$$

و گرما برای مسیر مشخص شده در مثال سیستم ۴ حالت می‌شود:

$$q(1243) = k_B T \ln \frac{k_{21}(t_a)k_{42}(t_b)k_{34}(t_c)}{k_{12}(t_a)k_{24}(t_b)k_{43}(t_c)},$$

رابطه بالا به رابطه ۵۴ شباهت دارد. اینجا هم حاصلضرب نرخ‌های گذار در یک فرآیند با وارونش مقایسه می‌شود. قبلاً دیده بودیم که چنین ترکیبی برای فرآیندهایی که نقطه انتها و ابتدا یکی است و در تعادل هستند برابر ۱ می‌شود. در چنین فرآیندهای تعادلی گرمایی با محیط مبادیه نمی‌شود. در مورد کار داریم:

$$w(1243) = \int_{t_0}^{t_a} dt' \epsilon_1(t') + \int_{t_a}^{t_b} dt' \epsilon_2(t') + \int_{t_b}^{t_c} dt' \epsilon_4(t') + \int_{t_c}^{t_d} dt' \epsilon_3(t') + \Delta_{21} + \Delta_{42} + \Delta_{34}.$$

۳.۱۴ آنتروپی

اکنون به سراغ آنتروپی برویم: تغییر آنتروپی محیط (منبع) که وابسته به مسیر در یک فرآیند ترمودینامیکی است به صورت زیر است:

$$\Delta s_m[x(\tau)] = q[x]/T = k_B \ln \frac{k_{21}(t_a)k_{42}(t_b)k_{34}(t_c)}{k_{12}(t_a)k_{24}(t_b)k_{43}(t_c)},$$

برای سهولت در فهم، آنتروپی را برای مثال سامانه ۴ حالتی قبلی نوشته‌ایم. همچنین دیده می‌شود که بیان آنتروپی بر حسب نرخ‌های گذار کارمان را راحت‌تر کرده است. در مورد آنتروپی سامانه (ذره کلوییدی) چه می‌دانیم؟ در هر لحظه با توجه به اینکه وضعیت لحظه‌ای چیست آنتروپی سامانه می‌شود:

$$s(t) = s_j(t) = -k_B \ln P_j(t),$$

در رابطه بالا حالت لحظه‌ای سامانه حالت j در نظر گرفته شده است. می‌توانیم در مورد تغییر آنتروپی سامانه در یک فرآیند ترمودینامیکی بپرسیم. فرآیندی را در نظر بگیرید که در زمان t_i سامانه در حالت i بوده و در زمان نهایی t_f به حالت f می‌رسد، تغییر آنتروپی می‌شود:

$$\Delta S = -k_B \ln \frac{P_f(t_f)}{P_i(t_i)},$$

علاوه بر کمیات بالا، می‌توانیم بپرسیم میانگین لحظه‌ای آنتروپی سامانه چقدر است:

$$\langle S \rangle = \sum_j P_j(t) s_j(t) = -k_B \sum_j P_j(t) \ln P_j(t).$$

حال می‌توانیم تغییر آنتروپی کل، سامانه + منبع را در یک فرآیند ترمودینامیکی به صورت زیر در نظر بگیریم:

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_m,$$

برای مسیر مشخص شده در مثال سیستم ۴ حالت، داریم:

$$\Delta S_{\text{tot}} = k_B \ln \frac{P_1(t_0)k_{21}(t_a)k_{42}(t_b)k_{34}(t_c)}{P_3(t_d)k_{43}(t_c)k_{24}(t_b)k_{12}(t_a)}.$$

در مقایسه با نسخه پیوسته، می‌بینید که تغییر آنتروپی کل به نسبت بین مسیرهای مستقیم و مسیر وارون شده بستگی پیدا می‌کند. صورت کسر: احتمال اینکه در لحظه اول سامانه در حالت ۱ باشد ضرب در نرخ‌های گذار پی‌درپی تا به حالت نهایی برسد. مخرج کسر: احتمال اینکه در لحظه نهایی در حالت نهایی ۳ باشد ضرب در نرخ‌های گذارهای وارون پی‌درپی تا به حالت اولیه برسد. این همان رابطه‌ای است که قبلاً برای گذارهای پیوسته بصورت زیر نوشته شده بود.

$$\Delta S = k_B \ln \frac{\mathcal{P}[x]}{\mathcal{P}[\bar{x}]}.$$

سؤال مهمی که به آن علاقه‌مندیم، نرخ تغییرات آنتروپی در واحد زمان است. یعنی در یک لحظه خاص آنتروپی چه تغییری در واحد زمان می‌کند. در توصیف احتمالی که داشتیم، در یک لحظه خاص سامانه می‌تواند در هر کدام حالت‌ها باشد یا می‌تواند هر کدام از گذارها را انجام دهد. در یک محاسبه دقیق و کامل باید سهم همه راه‌های ممکن در تغییر آنتروپی را لحاظ کرد. یک محاسبه دقیق نتیجه نهایی زیر را می‌دهد:

$$\begin{aligned} \langle \dot{S}_{\text{tot}} \rangle &= \frac{k_B}{2} \sum_{ij} j_{ij}(t) \ln \frac{k_{ij}(t)P_j(t)}{k_{ji}(t)P_i(t)} \\ &= \frac{k_B}{2} \sum_{ij} j_{ij}(t) \ln \frac{k_{ij}(t)}{k_{ji}(t)} + \frac{k_B}{2} \sum_{ij} j_{ij}(t) \ln \frac{P_j(t)}{P_i(t)} \\ &= \langle \dot{S}_m \rangle + \langle \dot{S} \rangle \end{aligned} \quad (58)$$

که در آن داریم: $j_{ij}(t) = (k_{ij}P_j - k_{ji}P_i)$. این نتیجه که

$$\langle \dot{s}_{\text{tot}} \rangle \geq 0,$$

قانون دوم ترمودینامیک را می‌دهد.

نتیجه نهایی: ساختار کمیات ترمودینامیک در سامانه‌های گسسته مشابه حالت پیوسته است و تمامی روابط و قضایای آنجا برقرار خواهند بود.

۱۵ عدم قطعیت ترمودینامیکی

در سامانه‌های دور از تعادل که با تولید یک جریان خالص همراه‌اند، رابطه عدم قطعیتی بین میزان دقت در جریان تولید شده و آنتروپی تولید شده برقرار است. برای دستیابی به جریان‌هایی با افت‌وخیز کم (دقت بالا)، لازم است تا آنتروپی بیشتری تولید شود. در ادامه با یک مثال، ساده‌ترین نوع عدم قطعیت ترمودینامیکی (Thermodynamic Uncertainty Relation: TUR) را نشان می‌دهیم.

مدل گشت تصادفی ناهمسانگرد زمان-پیوسته را در نظر بگیرید. یک ذره روی یک شبکه‌ی یک‌بعدی حرکت می‌کند و در هر لحظه می‌تواند با نرخ α یک گام به راست و با نرخ β یک گام به چپ بردارد. اگر این دو نرخ برابر باشند، حرکت به طور متوسط بدون جهت است و سیستم در تعادل است. اما اگر $\alpha \neq \beta$ آنگاه یک رانش خالص به وجود می‌آید و سیستم در یک حالت دور از تعادل قرار می‌گیرد. احتمال اینکه ذره در زمان t در نقطه n باشد را با $P_n(t)$ نشان دهیم. معادله تحولی بصورت زیر است:

$$\dot{P}_n(t) = -(\alpha + \beta)P_n(t) + \alpha P_{n-1}(t) + \beta P_{n+1}(t),$$

فرض کنید حرکت در لحظه اول از $X_0 = 0$ شروع شود و ثابت شبکه را برابر با واحد بگیریم. میانگین مکان و واریانس آن را بصورت زیر می‌توانیم محاسبه کنیم:

$$\langle X \rangle_t = \sum_n n P_n(t), \quad \text{Var} X = \sqrt{\langle X^2 \rangle_t - \langle X \rangle_t^2},$$

با شروع از معادله تحول احتمال به راحتی می‌توان کمیات بالا را به دست آورد. معادله تحولی اصلی را در n ضرب کرده و روی n جمع ببندیم:

$$\partial_t \langle X \rangle = (\alpha - \beta), \quad \rightarrow \quad \langle X \rangle = (\alpha - \beta)t,$$

در n^2 ضرب کرده و روی n جمع ببندیم:

$$\partial_t \langle X^2 \rangle = (\alpha + \beta) + 2(\alpha - \beta)\langle X \rangle, \quad \rightarrow \quad \langle X^2 \rangle = (\alpha + \beta)t + (\alpha - \beta)^2 t^2,$$

خواهیم داشت:

$$\langle X \rangle_t = (\alpha - \beta)t, \quad \text{Var} X = (\alpha + \beta)t,$$

کمیت $\langle X \rangle_t$ را به عنوان جابجایی خالص تا زمان t تعریف می‌کنیم؛ یعنی تعداد پرش‌های راست منهای تعداد پرش‌های چپ. کمیت زیر را ملاحظه کنید:

$$\frac{\text{Var} X}{\langle X \rangle_t^2} = \frac{\alpha + \beta}{(\alpha - \beta)^2 t}. \quad (59)$$

این کمیت افت‌وخیز نسبی جریان تولید شده را نشان می‌دهد. اکنون می‌خواهیم میانگین نرخ تولید آنتروپی را محاسبه کنیم. فرض کنید یک فرآیند با $\langle N^+ \rangle$ به راست و $\langle N^- \rangle$ به چپ داشته باشیم. تغییر آنتروپی در این مسیر می‌شود:

$$\Delta s_{\text{tot}} = k_B \ln\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{N^+} + k_B \ln\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{N^-} = k_B (N^+ - N^-) \ln \frac{\alpha}{\beta},$$

نرخ تولید آنتروپی می‌شود:

$$\Sigma = \frac{1}{k_B} \left\langle \frac{\Delta s_{\text{tot}}}{t} \right\rangle = \frac{\langle N^+ \rangle - \langle N^- \rangle}{t} \ln \frac{\alpha}{\beta}$$

پس میانگین آنتروپی تولید شده پس از گذشت t ثانیه می‌شود:

$$\Sigma_t = \Sigma \times t = (\langle N^+ \rangle - \langle N^- \rangle) \ln \frac{\alpha}{\beta}.$$

ببینیم میانگین‌های تعداد قدم راست و چپ چگونه اند. بعد از گذشت زمان t که به طور میانگین ذره در نقطه $\langle X \rangle$ قرار دارد، به طور میانگین چند قدم به راست و چند قدم به چپ رفته است؟ اینها را به ترتیب با $\langle N^+ \rangle$ و $\langle N^- \rangle$ نشان دهیم. داریم:

$$\langle X \rangle = (\alpha - \beta)t = \langle N^+ \rangle - \langle N^- \rangle \rightarrow \langle N^+ \rangle = \alpha t, \quad \langle N^- \rangle = \beta t,$$

با ترکیب روابط بالا، میانگین آنتروپی تولید شده پس از t ثانیه می‌شود:

$$\Sigma_t = (\alpha - \beta) \ln \frac{\alpha}{\beta} \times t. \quad (60)$$

با ترکیب روابط 59 و 60 دیده می‌شود که نامساوی زیر برای $\alpha > \beta > 0$ برقرار است:

$$\frac{\text{Var}(X)}{\langle X \rangle^2} \geq \frac{2}{\Sigma_t}, \quad (61)$$

رابطه عدم قطعیت ترمودینامیکی بیان می‌کند که دقت یک جریان غیرتصادفی نمی‌تواند به طور دلخواه زیاد باشد، مگر آنکه سیستم به اندازه‌ی کافی آنتروپی تولید کند. مفهوم فیزیکی این نابرابری بسیار مهم است. سمت چپ، افت‌وخیز نسبی جریان را نشان می‌دهد: هرچه این کمیت کوچک‌تر باشد، جریان دقیق‌تر و قابل پیش‌بینی‌تر است. سمت راست با تولید آنتروپی مرتبط است. صورت عمومی‌تر عدم قطعیت ترمودینامیکی بصورت زیر

است:

$$\frac{\text{Var}(J)}{\langle J \rangle^2} \times \Sigma_t \geq 2, \quad (62)$$

بنابراین ‘TUR’ می‌گوید که برای داشتن یک جریان جهت‌دار با نویز کم (دقت بالا)، باید هزینه ترمودینامیکی پرداخت شود. به بیان دیگر، دقت بالا بدون اتلاف کافی ممکن نیست.

۱۶ مدل بدو-بچرخ

مدل حرکتی بدو-بچرخ باکتری‌های نمونه‌ای ساده از یک حرکت حافظه دار است. باکتری حافظه‌ی کوتاه مدتی در حفظ جهت حرکتی خود دارد. حرکت باکتری روی خط یک بعدی را در نظر بگیرید. البته با در نظر گرفتن درجات آزادی مکانی و جهت، این متغیرها هر کدام به تنهایی مارکوفی و بدون حافظه‌اند ولی با حذف درجه جهتی حافظه خود را نشان می‌دهد. معادله حرکت را بصورت زیر در نظر بگیرید:

$$\dot{x} = v_0 \sigma(\tau) - \mu \partial_x U + \sqrt{2D} \xi(\tau), \quad \langle \xi(\tau) \xi(\tau') \rangle = \delta(\tau - \tau'),$$

که در آن $\sigma(\tau)$ یک فرآیند مارکوف زمان پیوسته‌ی دو حالتی است که احتمال اینکه در هر لحظه هر کدام از ۲ مقدار ± 1 را داشته باشد را با $P^\pm$ نشان داده و در روابط زیر صدق می‌کنند:

$$\dot{P}^\pm = -\alpha P^\pm + \alpha P^\mp,$$

می‌توان نشان داد:

$$\sigma(\tau) = \pm 1, \quad \langle \sigma(\tau) \sigma(0) \rangle = e^{-2\alpha|\tau|}$$

توجه شود که $\tau_r = 1/\alpha$ زمان میانگین توقف در هر کدام از حالت‌ها می‌باشد. وجود خود همبستگی زمان در متغیر $\sigma(\tau)$ به معنی حافظه دار بودن نیست. معمولاً برای حافظه دار بودن، تابع خود همبستگی بصورت توانی نه نمایی افت می‌کند.

یک راه دیگر برای بیان حرکت باکتری بدو-بچرخ بصورت زیر است:

$$\partial_\tau P^\pm(x, \tau) = -\alpha P^\pm(x, \tau) + \alpha P^\mp(x, \tau) \mp v_0 \partial_x P^\pm(x, \tau) + D \partial_x^2 P^\pm(x, \tau),$$

این معادلات مارکوفی و بدون حافظه‌اند. پس حافظه کجاست؟ اگر سعی کنیم درجه‌ی آزادی جهت را حذف کرده و فقط به مکان فکر کنیم، با احتمال $P(x, \tau) = P^+ + P^-$ سروکار داریم و بسادگی خواهیم دید که معادلات مربوطه غیر مارکوفی خواهند شد.

باز گردیم به موضوع اصلی که محاسبه‌ی نرخ تولید آنتروپی است. معلوم شد که مسیر حرکتی باکتری با مشخص کردن همزمان دو متغیر $x(\tau)$ و $\sigma(\tau)$ بصورت زیر مشخص می‌شود:

$$\Gamma(\tau) = \{x(\tau), \sigma(\tau)\}, \quad \tau = 0 \dots t$$

یک موضوع مهم در محاسبه‌ی آنتروپی، اعمال تبدیل وارونی زمان به مسیرهای حرکت است. در مورد مکان موضوع مشخص است:

$$x(\tau) \rightarrow x(t - \tau),$$

توجه کنید پاریته‌ی زوج برای مکان تحت تبدیل وارونی زمان، موضوعی است که با درک میکروسکوپی که از پیش برای مکان داریم می‌آید. نوشتن معادله‌ی حرکت به تنهایی، مشخص کننده پاریته نیست. در مورد جهت گیری چطور است؟ این بستگی دارد به اینکه انتظارمان از جهت گیری چه باشد. در حالت کلی هر دو حالت پاریته‌ی زوج و فرد را می‌توان در نظر گرفت:

$$\sigma(\tau) \rightarrow \pm \sigma(t - \tau).$$

مثلا اگر جهت‌گیری را مانند متغیری از جنس سرعت بدانیم که علامت آن جهت را بدهد، پاریته فرد خواهد بود. ولی اگر به آن بصورت یک جهت‌گیری یا قطبش باکتری ناشی از جهت‌گیری تاژک‌هایش بدانیم پاریته مثبت خواهد داشت. پاریته‌ی منفی در مدل مطرح شده برای باکتری، با متوسط نرخ آنروپی صفر همراه خواهد بود ولی پاریته منفی با میانگین نرخ غیر صفر همراه خواهد شد.

$$\langle \dot{s}_{\text{tot}} \rangle = k_B \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \langle \ln \frac{\mathcal{P}_f[\Gamma|\Gamma_0]}{\mathcal{P}_r[\bar{\Gamma}|\bar{\Gamma}_0]} \rangle = k_B \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \langle \ln \frac{\mathcal{P}_f[x(\tau), \sigma(\tau)|x_0, \sigma_0]}{\mathcal{P}_r[x(t - \tau), \pm \sigma(t - \tau)|x_t, \pm \sigma_t]} \rangle$$

در رابطه‌ی بالا هر دو حالت پاریته زوج و فرد برای متغیر جهت‌گیری را در نظر گرفته‌ایم.

$$\mathcal{P}_f[x(\tau), \sigma(\tau)|x_0, \sigma_0] = \mathcal{P}[x(\tau)|\sigma(\tau), x_0] \times \mathcal{P}[\sigma(\tau)|\sigma_0]$$

$$\mathcal{P}_f[x(\tau)|\sigma(\tau), x_0] \sim e^{-\frac{1}{4D} \int_0^t d\tau \{(\dot{x} - v_0 \sigma(t) + \mu \kappa x)^2 - 2\mu D \nabla^2 U\}}$$

$$\mathcal{P}_f[\sigma(\tau)|\sigma_0] = \mathcal{P}_r[\sigma(t - \tau)|\pm \sigma_0]$$

۱۷ ترمودینامیک تصادفی: رهیافت هامیلتونی

اصول ترمودینامیک تصادفی مختص سامانه‌های مارکوفی نیست و با رهیافت هامیلتونی نیز می‌توان قوانین ترمودینامیک تصادفی را به دست آورد این رهیافت به کوچک بودن سامانه و به تحول برگشت پذیر مسیرها در فضای فاز استوار است. اینجا بصورت خیلی فشرده نشان می‌دهیم چگونه می‌توان قضیه افت وخیز انتگرالی را با نگاه میکروسکوپی و تحول هامیلتونی (غیر مارکوفی) مسیرها در فضای فاز به دست آورد. برای بررسی بنیان میکروسکوپی این توصیف، سیستم مزوسکوپی S و حمام گرمایی B را در کنار هم، به صورت یک سیستم همیلتونی بسته در نظر می‌گیریم. نقاط فضای فاز کل را با

$$z = (z_S, z_B), \quad z_S = (q_S, p_S), \quad z_B = (q_B, p_B)$$

نشان می‌دهیم. همیلتونی کل، که به پارامتر کنترلی وابسته به زمان $\lambda(t)$ وابسته است، به صورت

$$H(z, \lambda) = H_S(z_S, \lambda) + H_B(z_B) + V_{\text{int}}(z_S, z_B)$$

نوشته می‌شود. معادلات همیلتون برای کل سیستم عبارت‌اند از

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}.$$

از این رو، تغییر زمانی همیلتونی کل فقط از وابستگی صریح آن به پارامتر کنترل ناشی می‌شود:

$$\frac{dH}{d\tau} = \frac{\partial H}{\partial \lambda} \dot{\lambda}.$$

یک فرآیند ترمودینامیکی متناظر است با تغییر پارامتر کنترلی و متناظر با آن، حرکت سامانه روی یک مسیر میکروسکوپی. کار انجام شده روی کل مجموعه سیستم و حمام در طول یک مسیر میکروسکوپی Γ را چنین تعریف می‌کنیم:

$$W[\Gamma] = \int_0^t \dot{\lambda}(\tau) \frac{\partial H(z(\tau), \lambda(\tau))}{\partial \lambda} d\tau = H(z(t), \lambda(t)) - H(z(0), \lambda(0)).$$

تغییر انرژی حمام گرمایی در این فرآیند برابر است با

$$\Delta H_B = H_B(z_B(t)) - H_B(z_B(0)).$$

در اینجا، گرمای داده شده به حمام از سیستم را با

$$Q[\Gamma] \equiv \Delta H_B = -(H_B(z_B(0)) - H_B(z_B(\tau)))$$

تعریف می‌کنیم. انرژی سیستم را $U_S = H_S(z_S, \lambda)$ می‌گیریم؛ پس

$$\Delta U_S = H_S(z_S(t), \lambda(t)) - H_S(z_S(0), \lambda(0)).$$

اگر تغییر انرژی برهم‌کنش بین دو انتهای مسیر ناچیز باشد، یا این انرژی در تعریف انرژی سیستم منظور شده باشد، قانون اول برای سیستم به شکل

$$\Delta U_S = W - Q$$

درمی‌آید. در صورت نگه‌داشتن انرژی برهم‌کنش به عنوان جمله‌ای مستقل، باید تغییر آن نیز در موازنه انرژی لحاظ شود؛ بنابراین رابطه بالا با این قرارداد ساده شده نوشته شده است.

۱.۱۷ مسیرهای فضای فاز، وارونی زمانی و قضیه لیوویل

با تعیین شرایط اولیه $z(0)$ و پروتکل $\lambda(\tau)$ ، معادلات همیلتون یک مسیر میکروسکوپی یکتا در فضای فاز تعیین می‌کنند:

$$\Gamma = \{z(\tau) : 0 \leq \tau \leq t\}, \quad z(\tau) = \Phi_\tau(z(0)).$$

در این جا Φ_τ نگاشت متناظر با جریان هامیلتونی است. مسیر به معنای یک منحنی در فضای فاز کل است؛ مسیر سیستم کاهش یافته با تصویرکردن این منحنی بر مختصات z_S به دست می‌آید و، در حالت کلی، به تنهایی یک دینامیک قطعی و مستقل از حمام تشکیل نمی‌دهد. قضیه لیوویل می‌گوید جریان همیلتونی حجم فضای فاز را حفظ می‌کند. به طور معادل،

$$\det\left(\frac{\partial z(t)}{\partial z(0)}\right) = 1, \quad dz(0) = dz(t).$$

همچنین چگالی فاز $\rho(z, \tau)$ در امتداد مسیر از معادله لیوویل پیروی می‌کند:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \{\rho, H\} = 0,$$

که در آن $\{\cdot, \cdot\}$ کروشه پواسون است. برای یک همیلتونی ناورد تحت وارونی زمان، عملگر وارونی زمان را به صورت

$$\mathcal{R}(q, p) = (q, -p)$$

تعریف می‌کنیم؛ یعنی مختصات مکانی ثابت و تکانه‌ها معکوس می‌شوند. پروتکل معکوس زمانی برابر است با

$$\bar{\lambda}(\tau) = \lambda(t - \tau).$$

با شرط اولیه

$$\bar{z}(0) = \mathcal{R}z(t)$$

حرکت مسیر رفت را در جهت عکس بازتولید می‌کند:

$$\bar{z}(\tau) = \mathcal{R}z(t - \tau).$$

این تقارن، تحت فرض‌های یادشده، امکان مقایسه وزن مسیر رفت و مسیر معکوس را فراهم می‌کند.

۲.۱۷ تولید آنتروپی و قضیه افت و خیز انتگرالی

فرض می‌کنیم در آغاز فرایند، سیستم و حمام نامرتب‌باند و حمام در تعادل با دمای T قرار دارد:

$$P(z(0)) = P_0(z_S(0)) P_B(z_B(0)), \quad P_B(z_B) = \frac{1}{Z_B} e^{-\beta H_B(z_B)}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}.$$

تابع p_0 توزیع اولیه سیستم است. برای هر مسیر، آنتروپی تصادفی سیستم را با

$$s_S(z_S, \tau) = -k_B \ln P_\tau(z_S)$$

تعریف می‌کنیم. در نتیجه،

$$\Delta s_S = -k_B \ln \frac{P_\tau(z_S(t))}{P_0(z_S(0))}.$$

با قرارداد $Q = \Delta H_B$ ، تغییر آنتروپی حمام در تقریب تعادل گرمایی برابر است با

$$\Delta s_B = \frac{\Delta H_B}{T} = \frac{Q}{T}.$$

بنابراین، تولید آنتروپی کل مسیر به صورت

$$\Delta s_{\text{tot}} = \Delta s_S + \Delta s_B = -k_B \ln \frac{P_\tau(z_S(t))}{P_0(z_S(0))} + k_B \beta Q$$

تعریف می‌شود. از این رابطه داریم

$$e^{-\Delta s_{\text{tot}}/k_B} = \frac{P_\tau(z_S(t))}{P_0(z_S(0))} e^{-\beta Q}.$$

اکنون میانگین نمایی را روی شرایط اولیه توزیع شده محاسبه می‌کنیم:

$$\begin{aligned} \langle e^{-\Delta s_{\text{tot}}/k_B} \rangle &= \int dz(0) P_0(z_S(0)) P_B(z_B(0)) \frac{P_t(z_S(t))}{P_0(z_S(0))} e^{-\beta Q} \\ &= \int dz(0) P_t(z_S(t)) P_B(z_B(0)) e^{-\beta Q}. \end{aligned}$$

از تعریف گرما داریم

$$Q = -(H_B(z_B(0)) - H_B(z_B(t))),$$

و در نتیجه، با استفاده از توزیع کانی حمام،

$$\begin{aligned} P_B(z_B(0)) e^{-\beta Q} &= \frac{e^{-\beta H_B(z_B(0))}}{Z_B} e^{\beta [H_B(z_B(0)) - H_B(z_B(t))]} \\ &= \frac{e^{-\beta H_B(z_B(t))}}{Z_B} = P_B(z_B(t)). \end{aligned}$$

پس

$$\langle e^{-\Delta s_{\text{tot}}/k_B} \rangle = \int dz(0) P_t(z_S(t)) P_B(z_B(t)).$$

با تغییر متغیر از $z(0)$ به $z(t)$ و به کارگیری قضیه لیوویل،

$$\langle e^{-\Delta s_{\text{tot}}/k_B} \rangle = \int dz_S(t) dz_B(t) P_\tau(z_S(t)) P_B(z_B(t)) = 1,$$

زیرا هر دو توزیع نرمالیزه‌اند. بنابراین،

$$\langle e^{-\Delta s_{\text{tot}}/k_B} \rangle = 1$$

و نامساوی جنسن نتیجه می‌دهد که

$$\langle \Delta s_{\text{tot}} \rangle \geq 0.$$

این استدلال بر دینامیک همیلتونی کل، اندازه‌گیری‌پذیری و نرمال بودن توزیع‌ها، و فرض اولیه مشخص شده برای حمام تکیه دارد؛ در نتیجه، برای آن به فرض مارکوفی بودن دینامیک نیاز نیست. در نهایت توجه شود که قضیه افت‌وخیز انتگرالی برای سامانه‌های بزرگ حاوی اطلاعاتی نیست زیرا فقط برای سامانه‌های مزوسکوپی که آنتروپی آنها در حد k_B است، این قضیه اطلاعات قابل ملاحظه‌ای از نظر عددی می‌دهد.

۱۸ ضمیمه‌ها

۱.۱۸ تبدیل فوریه گسسته

در عمل، ما همواره با سری‌های زمانی گسسته سروکار داریم. فرض کنید N داده گسسته

$$\{x_n, \quad n = -\frac{N}{2}, \dots, \frac{N}{2}\}$$

داریم که در زمان‌های گسسته

$$\{t_n = n \times \Delta t, \quad n = -\frac{N}{2}, \dots, \frac{N}{2}\}$$

ثبت شده‌اند. توجه داشته باشید که در این انتخاب متقارن برای اندیس n ، مبدأ زمان در مرکز باقی می‌ماند. مجموعه متغیرهای فوریه گسسته و فرکانس‌های گسسته به صورت

$$\{\tilde{x}_n, \quad n = -\frac{N}{2}, \dots, \frac{N}{2}\}$$

و

$$\{\omega_n = n \times \Delta\omega, \quad n = -\frac{N}{2}, \dots, \frac{N}{2}\}$$

با $\Delta\omega = 2\pi/(N\Delta t)$ تعریف می‌شوند. متغیرهای x_i و تبدیل فوریه آن‌ها از طریق روابط زیر به یکدیگر مرتبط هستند:

$$x_n = \sum_{m=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} \tilde{x}_m e^{-2\pi i \frac{mn}{N}}, \quad \tilde{x}_n = \frac{1}{N} \sum_{m=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} x_m e^{2\pi i \frac{mn}{N}} \quad (۶۳)$$

دقت کنید که این تعریف از تبدیل فوریه گسسته، هنگامی که $\int dt$ را با $\Delta t \sum_m$ و $\int d\omega$ را با $\Delta\omega \sum_m$ جایگزین کنیم، با معادل پیوسته خود سازگار است.

نکته دیگر این است که بیشینه فرکانس برابر با $\omega_{\max} = \frac{N}{2} \Delta\omega = \frac{\pi}{\Delta t}$ است که معادل نصف فرکانس نمونه‌برداری^۵ می‌باشد. همچنین برای مجموعه‌ای از داده‌ها که اعداد حقیقی هستند ($x_m \in \mathbb{R}$)، رابطه $\tilde{x}_m = \tilde{x}_{-m}^*$ برقرار است. این امر نشان می‌دهد که مؤلفه‌های فوریه یک مجموعه که اعداد حقیقی هستند کاملاً مستقل از یکدیگر نیستند؛ به طوری که مؤلفه‌های نیمه اول را می‌توان برحسب مؤلفه‌های نیمه دوم بیان کرد. این نتیجه نهایی، صرف‌نظر از نمایش انتخاب‌شده برای اندیس یا تعیین مبدأ زمان در نقطه‌ای غیر از وسط، معتبر باقی می‌ماند.

بررسی این موضوع سودمند است که چگونه رابطه پیوسته‌ای که برای طیف توان^۶ به دست آورده‌ایم، هنگام

^۵Sampling Frequency

^۶Power Spectrum

مواجهه با یک مجموعه داده گسسته قابل اعمال است. این رابطه به صورت زیر بیان می شود:

$$\langle \tilde{x}(\omega) \tilde{x}(\omega') \rangle = \mathcal{P}(\omega) (2\pi) \delta(\omega + \omega') \quad (64)$$

ما می توانیم این معادله را به سادگی به صورت زیر بازنویسی کنیم:

$$\langle \tilde{x}_m \tilde{x}_n \rangle = \mathcal{P}(\omega_m) (2\pi) \frac{\delta_{n,-m}}{2\pi/T} \longrightarrow \mathcal{P}(\omega_m) = \frac{1}{T} \langle |\tilde{x}_m|^2 \rangle \quad (65)$$

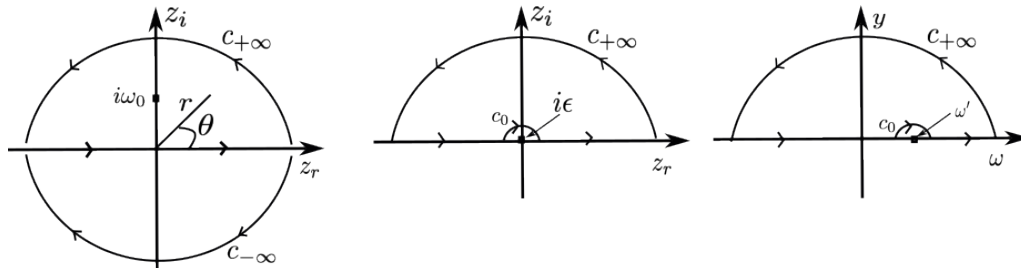
که در آن $T = N\Delta t$ است.

۲.۱۸ محاسبه برخی انتگرال ها

انتگرال زیر را در نظر بگیرید:

$$I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{1}{\omega - i\omega_0}$$

برای محاسبه انتگرال از توابع مختلط کمک می گیریم. فرض کنید متغیر $\omega = z$ یک متغیر مختلط در صفحه مختلط است که در شکل (قسمت چپ) هم نشان داده شده است. انتگرال قرار است روی محور حقیقی گرفته شود. انتگرال ده در نقطه $z = i\omega_0$ یک قطب دارد. مسیر بسته متشکل از محور حقیقی و نیم دایره $c_{-\infty}$ را در نظر بگیرید. با توجه به اینکه انتگرال ده درون این مسیر قطبی ندارد، پس انتگرالش روی آن مسیر بسته



شکل ۱۱: مسیرهای مورد استفاده برای انتگرال گیری در صفحه مختلط نشان داده شده است.

صفر است. در نتیجه انتگرال روی محور حقیقی با منفی انتگرال روی $c_{-\infty}$ داده می شود. روی این نیم دایره بی نهایت داریم $z = re^{i\theta}$ و $dz = id\theta z$ که $r \rightarrow \infty$. در نتیجه:

$$I_1 = - \int_{c_{-\infty}} \frac{dz}{z - i\omega_0} = - \int_{2\pi}^{\pi} (id\theta) = \pi i.$$

به روش مشابه:

$$I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{1}{\omega + i\omega_0} = -\pi i.$$

اکنون انتگرال زیر را در نظر بگیرید:

$$I_3 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{e^{-i\omega t}}{\omega - i\omega_0}$$

ابتدا فرض کنید $t > 0$. در این صورت روی نیم‌دایره $c_{-\infty}$ انتگرال ده به صورت $e^{-\infty \times t}$ به صفر همگرا می‌شود. اکنون انتگرال فوق را به مسیر بسته‌ای متشکل از محور حقیقی و نیم‌دایره $c_{-\infty}$ گسترش می‌دهیم. با توجه به اینکه هیچ قطبی درون این مسیر نداریم، جوابش صفر می‌شود. توجه کنید که با توجه به صفر شدن انتگرال ده روی $c_{-\infty}$ ، پس انتگرال هم روی آن مسیر صفر می‌شود. در نهایت

$$I_3 = 0, \quad t > 0.$$

حال فرض کنید $t < 0$. در این صورت انتگرال ده روی مسیر $c_{+\infty}$ به صورت $e^{-\infty \times |t|}$ صفر می‌شود. حال مسیر بسته‌ای متشکل از محور حقیقی و نیم‌دایره $c_{+\infty}$ را در نظر بگیرید. چون انتگرال ده روی نیم‌دایره سهمی ندارد، پس مقدار انتگرال مورد نظر ما با انتگرال روی مسیر بسته برابر است:

$$I_3 = \int_{-\infty}^{\infty} + \int_{c_{+\infty}} = 2\pi i \text{Res}_{z=i\omega_0} = ie^{-\omega_0|t|}, \quad t < 0.$$

در نتیجه

$$I_3 = \begin{cases} ie^{-\omega_0|t|}, & t < 0, \\ 0, & t > 0. \end{cases}$$

اکنون با استفاده از نتیجه اخیر می‌توانیم قرار دهیم $\omega_0 = \epsilon$ و حد $\epsilon \rightarrow 0$ را بگیریم. در این صورت به نمایش انتگرالی تابع پله به صورت زیر می‌رسیم:

$$\Theta(t) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi i} \frac{e^{i\omega t}}{\omega - i\epsilon} = \begin{cases} 1, & t > 0 \\ 0, & t < 0. \end{cases}$$

اتحاد زیر هم معمولاً مفید است:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\omega - i\epsilon} = \mathcal{PV} \frac{1}{\omega} + i\pi\delta(\omega),$$

که در آن

$$\mathcal{PV} \int d\omega \frac{1}{\omega} := \left(\int_{-\infty}^{-\epsilon} + \int_{\epsilon}^{\infty} \right) d\omega \frac{1}{\omega}.$$

برای تحقیق اتحاد بالا تابع مختلط $f(z)$ که در نیم‌صفحه بالایی قطبی ندارد را در نظر بگیرید. اکنون انتگرال روی مسیر بسته مشخص شده در شکل (قسمت وسط) را در نظر بگیرید. جواب این انتگرال باید صفر شود

چون درون مسیر بسته هیچ قطبی نداریم.

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \oint \frac{f(z)}{z - i\epsilon} = 0$$

از طرف دیگر

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \oint \frac{f(z)}{z - i\epsilon} = \int_{c_\infty} + \int_{-\infty}^{\infty}.$$

اگر تابع $f(z)$ در بی‌نهایت واگرا نشود، انتگرال روی مسیر c_∞ به صفر می‌رسد. پس می‌ماند انتگرال روی محور حقیقی که آن را به صورت زیر تفکیک می‌کنیم:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{f(\omega)}{\omega} = \mathcal{PV} \int d\omega \frac{f(\omega)}{\omega} + \int_{c_0} dz \frac{f(z)}{z}.$$

انتگرال روی نیم‌دایره بی‌نهایت کوچک c_0 به سهولت گرفته می‌شود تا به دست آید:

$$\mathcal{PV} \int d\omega \frac{f(\omega)}{\omega} = - \int_{c_0} dz \frac{f(z)}{z} = \pi i f(0).$$

۳.۱۸ تبدیل فوریه تابع علی

تابع حقیقی $\chi(t)$ را علی می‌گوییم هرگاه مقدارش برای $t < 0$ صفر باشد. هر تابعی که از حاصل ضرب یک تابع دلخواه و تابع پله درست شده باشد، علی است. اگر علی بودن را فراموش کنیم، تبدیل فوریه با تعریف متداول زیر بیان می‌شود:

$$\tilde{\chi}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \chi(t) e^{i\omega t}, \quad \omega \in \mathbb{R}.$$

اعمال شرط علیت انتگرال را محدود به زمان‌های مثبت می‌کند. در این صورت به نظر می‌رسد مشکلی در همگرایی انتگرال $\tilde{\chi}(\omega) = \int_0^{\infty} dt \chi(t) e^{i\omega t}$ وجود داشته باشد. بررسی می‌کنیم که چطور این مشکل را می‌توان دور زد و از تبدیل فوریه استفاده کرد. از آن فراتر نشان می‌دهیم که با اعمال اصل علیت قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع $\tilde{\chi}(\omega)$ به صورت انتگرالی به هم مربوط می‌شوند.

صفحه مختلط را در نظر بگیرید که محور حقیقی آن همان فرکانس حقیقی ω باشد. در نیم‌صفحه بالایی داریم $z = \omega + iy$ که در آن $y > 0$. تابع $\tilde{\chi}(\omega)$ را به این صفحه مختلط گسترش می‌دهیم و تابع $\tilde{\chi}(z)$ را می‌سازیم. اگر فرض کنیم $\chi(t)$ در $t \rightarrow \infty$ واگرا نباشد، آنگاه $\tilde{\chi}(z)$ در نیم‌صفحه بالایی تحلیلی است. مشاهده این موضوع ساده است؛ کافی است توجه کنیم که در این گسترش به صفحه مختلط، عامل e^{-yt} برای $y > 0$ عملاً انتگرال را راحت‌تر همگرا می‌کند. موضوع واگرایی تبدیل فوریه نیز با همین ترفند حل می‌شود. در واقع ابتدا می‌توانیم تبدیل فوریه را برای متغیر مختلط $z = \omega + iy$ بسازیم و $\tilde{\chi}(z)$ را به دست آوریم. در ادامه قسمت موهومی متغیر مختلط را به صفر می‌بریم تا به صورت یک فرآیند حدی تابع $\tilde{\chi}(\omega) = \lim_{y \rightarrow 0^+} \tilde{\chi}(z = \omega + iy)$ ساخته شود. به صورت خلاصه داریم:

$$\tilde{\chi}(\omega) = \lim_{y \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} dt \chi(t) e^{i\omega t} e^{-yt}.$$

اکنون مسیر بسته مشخص شده در شکل (قسمت راست) را در نظر بگیرید و از تابع $\frac{\tilde{\chi}(\omega)}{\omega - \omega'}$ روی آن انتگرال می‌گیریم. چون قطبی درون آن نیست جوابش صفر می‌شود، پس:

$$\oint dz \frac{\tilde{\chi}(z)}{z - \omega'} = \left(\int_{c_\infty} + \mathcal{PV} \int + \int_{c_0} \right) (\dots) = 0,$$

پس

$$\mathcal{PV} \int d\omega \frac{\tilde{\chi}(\omega)}{\omega - \omega'} = - \int_{c_0} dz \frac{\tilde{\chi}(z)}{z - \omega'} = \pi i \tilde{\chi}(\omega')$$

معمولاً رابطه نهایی را به صورت زیر می‌نویسند:

$$\tilde{\chi}(\omega') = \frac{1}{\pi i} \mathcal{PV} \int d\omega \frac{\tilde{\chi}(\omega)}{\omega - \omega'}.$$

اگر قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع $\tilde{\chi}$ را به صورت $\tilde{\chi} = \tilde{\chi}' + i\tilde{\chi}''$ تفکیک کرده و در رابطه اخیر قرار دهیم، به روابط کرامرز کرونینگ می‌رسیم:

$$\tilde{\chi}'(\omega) = \mathcal{PV} \int \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\tilde{\chi}''(\omega')}{\omega' - \omega}, \quad \tilde{\chi}''(\omega) = -\mathcal{PV} \int \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\tilde{\chi}'(\omega')}{\omega' - \omega}.$$

اکنون نشان می‌دهیم که تابع پاسخ را می‌توانیم بر حسب قسمت موهومی آن بنویسیم:

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}(\omega) &= \tilde{\chi}'(\omega) + i\tilde{\chi}''(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{PV} \int d\omega' \frac{\tilde{\chi}''(\omega')}{\omega' - \omega} + i \int d\omega' \delta(\omega' - \omega) \tilde{\chi}''(\omega') \\ &= \frac{1}{\pi} \int d\omega' \left(\mathcal{PV} \frac{1}{\omega' - \omega} + i\pi \delta(\omega' - \omega) \right) \tilde{\chi}''(\omega') = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\tilde{\chi}''(\omega')}{\omega' - \omega - i\epsilon} \quad (6.6) \end{aligned}$$

در نهایت داریم:

$$\tilde{\chi}(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\tilde{\chi}''(\omega')}{\omega' - \omega - i\epsilon}.$$

به روش مشابه می‌توانیم رفتار کامل تابع پاسخ را با دانستن قسمت حقیقی آن بازسازی کنیم.

مراجع

- [1] M. J. Schnitzer, Phys. Rev. E, **48**, 2553 (1993).
- [2] P. F. Tupper and Xin Yang, Proc. R. Soc. A, **468**, 3864 (2012).
- [3] A. W. C. Lau and T. C. Lubensky, Phys. Rev. E, **76**, 011123 (2007).
- [4] H. Risken, "Fokker-planck equation", Springer, Berlin (1996).

- [5] C. W. Gardiner, "Handbook of stochastic methods", Springer-Verlag, Berlin (2004).
- [6] Seifert, Udo. Stochastic thermodynamics. Vol. 140. Cambridge: Cambridge University Press, 2025.
- [7] Seifertm Udo, Stochastic thermodynamics, Lecture notes, 39th IFF spring school, Julich (2008).
- [8] Peliti, Luca, and Simone Pigolotti. Stochastic thermodynamics: an introduction. Princeton University Press, 2021.
- [9] Seifert, Udo. "Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines." Reports on progress in physics 75.12 (2012): 126001.
- [10] Sekimoto, Ken. "Physics of Langevin Equation." Stochastic Energetics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. 3-66.
- [11] V Blickle and C Bechinger, Realization of a micrometre-sized stochastic heat engine, Nature physics, Vol. 8, 143, 2012.
- [12] C. Delphine, et al., Verification of the crooks fluctuation theorem and recovery of RNA folding free enrgies, Nature 437.7056, 231-234 (2005).