

STATISZTIKUS FIZIKA III

A nem-egyensúlyi statisztikus fizika alapjai; időfüggő folyamatok

Eddig a termodinamikai egyensúly statisztikus fizikájával foglalkoztunk. Nem volt szó olyan, mindennapos jelenségekről, mint a transzportfolyamatok, bekapcsolási illetve tranzien্স jelenségek, időfüggő módon meghajtott rendszerek stb. Ezek a nem-egyensúlyi statisztikus fizika területéhez tartoznak. Mi csupán az egyensúlytól való kis eltérésekkel fogunk foglalkozni, és nem lesz mód kitérni az erősen meghajtott, egyensúlytól távoli rendszerekre, de megemlíjtük, hogy ott olyan érdekes, alapvető jelenségek lépnek fel, mint az időbeli struktúrák és térbeli mintázatok kialakulása, növekedési jelenségek, amelyek megértése elengedhetetlen pl. az élet keletkezésének elméletéhez. A nem-egyensúlyi statisztikus fizika igen aktívan kutatott terület.

Az egyensúlyhoz közeli rendszerek előnye, hogy azok az egyensúlytól való távolság, mint kis paraméter függvényében lineáris elmélettel írhatók le. Fontos eredmény lesz, hogy a lineáris elmélet keretében természetes kapcsolat adódik a nem-egyensúlyi (pl. transzport-) folyamatok és az egyensúlyi rendszer tulajdonságai között. Ehhez meg kell majd ismerkednünk az egyensúlyi rendszerben fellépő, időbeli fluktuációk leírására korrelációs függvényekkel is.

Lineáris válasz

Korábban már foglalkoztunk a statikus, egyensúlyi lineáris válasszal, amikor feltettük, hogy a rendszer valamilyen egyensúlyi állapotához képest egy perturbáló külső tér hatására új egyensúlyi állapota áll be. Természetesen elképzelhető, hogy a külső tér időfüggő. Ilyenkor nem lehet az egyensúlyi statisztikus módszereit használni. A probléma Hamilton-operátora tehát:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \text{ ahol } \hat{H}' = -\hat{A}F(t).$$

Itt $\hat{A}$ az operátor, amin keresztül a kis perturbáló $F(t)$ tér csatolódik a Hamilton operátorhoz. Az utóbbit klasszikusnak tekintjük. Példaként a mágneszettségre és a mágneses indukcióvektorra, vagy az elektromos polarizációra és az elektromos térerősségre lehet gondolni. A párturbációval kérdést tettünk fel a rendszernek, amire úgy válaszol, hogy a fizikai mennyiségek mérhető értékei megváltoznak. Legyen a fizikai mennyiség operátora $\hat{B}$. A perturbálatlan, T hőmérsékletű egyensúlyi rendszerben a mért értéke $\langle \hat{B} \rangle_0$, ahol $\langle \dots \rangle_0$ kvantummechanikai és egyensúlyi sokaságátlagot jelöl. Kíváncsiak vagyunk a rendszer válaszára, vagyis a

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \langle \hat{B} \rangle(t) - \langle \hat{B} \rangle_0$$

mennyiségre. Mivel a külső tér kicsi (vagyis $|\langle \hat{H}_0 \rangle| \ll |\langle \hat{H}' \rangle|$ mindig), várható, hogy a válasz a tér lineáris függvénye lesz. Ennek legáltalánosabb alakja:

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \int_{-\infty}^t \varphi_{BA}(t-\tau) F(\tau) d\tau,$$

ahol $\varphi_{BA}(t - \tau)$ a válaszfüggvény. A fenti képlet úgy értelmezhető, hogy a megváltozásba minden múltbeli pillanat egy az akkori F -fel arányos járulékot hoz, és ezek összege adja meg a válasz értékét. Az integrálási határ azt fejezi ki, hogy a jövő nem hat a jelenre, vagyis a kauzalitást fogalmazza meg.

Tegyük fel először, hogy nem termodinamikai, hanem tisztán kvantummechanikai feladattal állunk szemben. Ilyenkor $\langle \dots \rangle$ tisztán kvantummechanikai várható értéket jelent. Induljunk ki abból, hogy a rendszer valamilyen $|\psi(t)\rangle$ hullámfüggvénnyel leírható. Érvényes a Schrödinger-egyenlet:

$$|\dot{\psi}(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\psi(t)\rangle.$$

Vezessük be a következő függvényt:

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\psi(t)\rangle, \text{ ahonnan, beírva a teljes Hamilton-operátor felbontását:}$$

$$|\dot{\tilde{\psi}}(t)\rangle = \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 |\tilde{\psi}(t)\rangle - \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 |\tilde{\psi}(t)\rangle + \frac{i}{\hbar} F(t) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{A} |\psi(t)\rangle = \frac{i}{\hbar} F(t) \hat{A}(t) |\tilde{\psi}(t)\rangle.$$

Itt bevezettük egy olyan operátort, aminek az időfüggését a perturbálatlan Hamilton-operátor hajtja (ezt kölcsönhatási képnek nevezik):

$$\hat{A}(t) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t}.$$

Az így nyert

$$|\dot{\tilde{\psi}}(t)\rangle = \frac{i}{\hbar} F(t) \hat{A}(t) |\tilde{\psi}(t)\rangle$$

egyenlet iteratív megoldása F -ben első rendig:

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle \approx |\tilde{\psi}_k\rangle + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t F(t') \hat{A}(t') |\tilde{\psi}_k\rangle dt',$$

ahol $|\tilde{\psi}_k\rangle$ a kezdeti feltétel, nem függ az időtől. Keressük $\hat{B}$ kvantummechanikai várható értékét (az egyszerűség kedvéért feltesszük, hogy $\langle \psi_k | \hat{B} | \psi_k \rangle = 0$).

$$\langle \psi(t) | \hat{B} | \psi(t) \rangle \approx \langle \tilde{\psi}(t) | \hat{B}(t) | \tilde{\psi}(t) \rangle,$$

ahol $\hat{B}$ két oldalára alkalmas módon beírtunk egységeket.

$$\langle \tilde{\psi}(t) | \hat{B}(t) | \tilde{\psi}(t) \rangle = \langle \tilde{\psi}_k | \hat{B} | \tilde{\psi}_k \rangle + \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \langle \tilde{\psi}_k | \hat{B}(t) \hat{A}(t') | \tilde{\psi}_k \rangle F(t') dt' - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \langle \tilde{\psi}_k | \hat{A}(t') \hat{B}(t) | \tilde{\psi}_k \rangle F(t') dt'$$

$$\langle \tilde{\psi}(t) | \Delta \hat{B}(t) | \tilde{\psi}(t) \rangle = \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \langle \tilde{\psi}_k | [\hat{B}(t), \hat{A}(t')] | \tilde{\psi}_k \rangle F(t') dt'$$

A bekapcsolás t_0 pillanatát $-\infty$ -be ki lehet tolni.

Eredeti feltételezésünk szerint a bekapcsoláskor a $\hat{H}_0$ operátorral jellemzett rendszer termodinamikai egyensúlyban volt. Ez azt jelenti, hogy a különböző mikroállapotokat jelentő hullámfüggvények a statisztikus fizikában tanult, megfelelő egyensúlyi sokaságnak megfelelő valószínűséggel fordulnak elő. Az egyszerűség kedvéért legyenek a $|\psi_k\rangle$ függvények energia-sajátfüggvények. (A különbség a $|\tilde{\psi}_k\rangle$ -hoz képest csak egy fázisfaktorban van, ami kiesik.) Annak a valószínűsége, hogy egyensúlyban a rendszer éppen a $|\psi_k\rangle$ állapotban van,

$$p_k = \frac{e^{-\beta E_k}}{Z}, \text{ ahol } E_k \text{ a } \hat{H}_0 \text{ sajátértéke. Innen}$$

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t p_k \langle \tilde{\psi}_k | [\hat{B}(t), \hat{A}(t')] | \tilde{\psi}_k \rangle F(t') dt'$$

Ezzel eljutottunk a következő fontos eredményhez:

$$\varphi_{BA}(t) = -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{A}(0), \hat{B}(t)] \rangle_0.$$

Ez a Kubo-formula, amelyről leolvasható, hogy a nem-egyensúlyi választ a lineáris tartományban az egyensúlyi mennyiségek határozzák meg (ne feledjük, hogy az időfejlődést a perturbálatlan Hamilton-operátorral generáltuk). Ez fordítva is kihasználható: gyenge nem-egyensúlyi jelenségek az egyensúlyi rendszerről adnak felvilágosítást. A Kubo-formulában a kommutátor kapcsolatot jelent két mennyiség között: Az $\hat{A}$ -n keresztül létrehozott csatolás addig hat a $\hat{B}(t)$ -re, amíg a kapcsolat fennáll. Várható, hogy amint növekszik az időkülönbség, a kapcsolat eltűnik, és a válaszfüggvény lecseng.

Adiabatikus bekapcsolás

Vegyük fel az időfüggő teret a következő speciális alakban:

$$F(t|\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} F_\omega e^{-i\omega t + \varepsilon t},$$

vagyis a meghajtás periodikus, de csak fokozatosan kapcsoljuk be. A bekapcsolást az ε írja le, aminek nullához tarása a bekapcsolást a távoli múltba tolja ki. Ez gondoskodik arról, hogy a korábbi egyensúlyi állapot nem varázsütésre megy át a periodikusan gerjesztettbe, hanem érvényesül az okság elve. A korábbi összefüggések felhasználásával:

$$\langle \Delta B(t|\omega) \rangle = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} F_\omega e^{-i\omega t + \varepsilon t} \int_{-\infty}^t \varphi_{BA}(t-\tau) e^{i\omega(t-\tau) - \varepsilon(t-\tau)} d\tau, \text{ ahonnan}$$

$\langle \Delta B(t|\omega) \rangle = \chi_{BA}(\omega) F(t|\omega)$, ami a Laplace transzformáció konvolúciós tételének felel meg, ahol a komplex admittancia

$$\chi_{BA}(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} \int_0^\infty \varphi_{BA}(\tau) e^{i\omega\tau - \varepsilon\tau} d\tau.$$

Az adiabatikus bekapcsolás miatt lehet a Laplace transzformációt használni, aminek viszont az a következménye, hogy a komplex admittancia valós és képzetes része között fennáll az ún. Kramers-Kronig összefüggés. Ezt a legegyszerűbben a spektrális felbontás segítségével láthatunk be.

Spektrális felbontás

Legyen a perturbálatlan Hamilton-operátor sajátfüggvény rendszere ismert:

$$\hat{H}_0 |\Phi_m\rangle = E_m |\Phi_m\rangle.$$

A fizikai mennyiségek operátorainak mátrixelemeit kiszámíthatjuk:

$$A_{mn} = \langle \Phi_m | \hat{A} | \Phi_n \rangle, \text{ illetve } B_{nm} = B_{nm} e^{\frac{i}{\hbar} t(E_n - E_m)}. \text{ Innen}$$

$$\langle \hat{B}(t) \hat{A}(0) \rangle_0 = \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} B_{nm} A_{mn} e^{\frac{i}{\hbar} t(E_n - E_m)}$$

$$\langle \hat{A}(0) \hat{B}(t) \rangle_0 = \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} B_{nm} A_{mn} e^{\frac{i}{\hbar} t(E_n - E_m)} \quad (\text{alkalmas átvetítés után}). \text{ A válszfuggvényre}$$

$$\varphi_{BA}(t) = \frac{i}{\hbar} \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{Z} B_{nm} A_{mn} e^{\frac{i}{\hbar} t(E_n - E_m)}. \text{ Ebből a komplex admittancia:}$$

$$\chi_{BA}(\omega) = \frac{i}{\hbar} \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{Z} B_{nm} A_{mn} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} \int_0^\infty e^{i(\omega + \frac{E_n - E_m}{\hbar} + i\varepsilon)t} dt. \text{ Mivel}$$

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} \int_0^\infty e^{i(\omega + \frac{E_n - E_m}{\hbar} + i\varepsilon)t} dt = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0+} \frac{1}{\omega + \frac{E_n - E_m}{\hbar} + i\varepsilon} = \mathcal{P} \left(\frac{1}{\omega + \frac{E_n - E_m}{\hbar}} \right) - i\pi\delta \left(\omega + \frac{E_n - E_m}{\hbar} \right),$$

ahol $\mathcal{P}$ a Cauchy-féle főérték-integrált, δ pedig a Dirac-féle delta-függvényt jelenti, kapjuk a következő kifejezést:

$$\chi_{BA}(\omega) = \chi'_{BA}(\omega) + i\chi''_{BA}(\omega)$$

$$\chi'_{BA}(\omega) = -\frac{1}{\hbar} \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{Z} B_{nm} A_{mn} \mathcal{P} \left(\frac{1}{\omega + \frac{E_n - E_m}{\hbar}} \right),$$

$$\chi''_{BA}(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_m}}{Z} B_{nm} A_{mn} \delta \left(\omega + \frac{E_n - E_m}{\hbar} \right).$$

χ'' -ben éppen a valódi átmenetekhez tartozó frekvenciák lépnek fel. Az ilyen átmenetek révén (a környezettel való kölcsönhatás következtében) megváltozik a rendszer energiája, vagyis ez a része a komplex admittanciának a disszipációval kapcsolatos. A χ' -ben éppen ezek a frekvenciák hiányoznak, vagyis ott energiaváltozás nem léphet fel – ez a rugalmas válaszra jellemző rész. A két rész nem független egymástól:

$$\chi'_{BA}(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''_{BA}(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega',$$

amint az a fenti képletekből adódik. Ez a Kramers-Kronig összefüggés, ami közvetlen következménye a kauzalitásnak. Azt fejezi ki, hogy a rendszer rugalmas és disszipatív válasza nem független egymástól: ha az egyiket ismerjük, a másik már kiszámítható. Természetesen ehhez az egyik fajta választ minden frekvencián ismerni kell. (Például lehet mérni a frekvenciafüggő dielektromos állandót, vagy a vezetőképességet (l. később a példát).) Fontos megjegyezni, hogy a fenti felbontás $\chi_{BA}(\omega) = \chi'_{BA}(\omega) + i\chi''_{BA}(\omega)$ nem valós és képzetes rész szerint választja szét a komplex admittanciát, hanem fizikailag, a disszipatív és a rugalmas válasznak megfelelő részekre. Ha $A = B$, akkor ez a két felbontás megegyezik.

Fluktuáció-disszipáció tétel

Említettük, hogy a Kubo-formula kifejezésre juttatja azt a tényt, hogy a lineáris válasz az egyensúlyi rendszerről ad információt. Az egyensúlyi rendszerben fellépő fluktuációkat az időfüggő korrelációs függvények írják le. Kvantummechanikai rendszerekre célszerű bevezetni a szimmetrizált, egyensúlyi, időfüggő korrelációs függvényt:

$$C_{BA}(t) = \frac{1}{2} \langle \hat{B}(t) \hat{A}(0) + \hat{A}(0) \hat{B}(t) \rangle_0, \quad S_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} C_{BA}(t) e^{i\omega t} dt$$

ahol ismét jelöltük az egyensúlyi átlagot és bevezettük a Fourier-transzformáltat. A egyik észre, hogy a korrelációs függvényekben ugyanazok a tagok lépnek fel, mint a válaszfüggvényben, ezért a spektrális felbontás könnyen adódik:

$$S_{BA}(\omega) = \frac{1}{2} \sum_{n,m} \frac{e^{-\beta E_n} + e^{-\beta E_m}}{Z} B_{nm} A_{mn} 2\pi \delta \left(\omega + \frac{E_n - E_m}{\hbar} \right), \text{ illetve, felhasználva, hogy}$$

$$E_m = E_n + \hbar \omega$$

$$S_{BA}(\omega) = \pi \frac{1 + e^{-\beta \hbar \omega}}{Z} \sum_{n,m} e^{-\beta E_n} B_{nm} A_{mn} \delta\left(\omega + \frac{E_n - E_m}{\hbar}\right).$$

Hasonlóan

$$\chi''_{BA}(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \frac{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}{Z} \sum_{n,m} e^{-\beta E_n} B_{nm} A_{mn} \delta\left(\omega + \frac{E_n - E_m}{\hbar}\right).$$

Összevetve a két utolsó kifejezést kapjuk a fluktuáció-disszipáció tételt:

$$S_{BA}(\omega) = \hbar \tanh\left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T}\right) \chi''_{BA}(\omega).$$

A fluktuációkra jellemző $S_{BA}(\omega)$ és a disszipációs választ leíró $\chi''_{BA}(\omega)$ között csak egy anyagfüggetlen faktor a különbség.

Alkalmazás

Legyen a külső tér az elektromos térerősség, tegyük fel, hogy homogén és időtől függő:

$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_\omega e^{-i\omega t}$. A perturbáló Hamilton-operátor:

$\hat{H}' = -\hat{\mathbf{P}}\mathbf{E}(t)$, ahol $\hat{\mathbf{P}} = \sum_i e \hat{\mathbf{r}}_i$ az elektromos polarizáció és a szummázás egy térfogategységre

terjed ki. Mért lehet a) $\hat{\mathbf{P}}$ -t, vagy b) az áramerősség-sűrűséget, $\hat{\mathbf{J}} = \sum_i \frac{e \hat{\mathbf{p}}_i}{m} = \dot{\hat{\mathbf{P}}}$ -t. Periodikus gerjesztésnél $\dot{\hat{\mathbf{P}}} = -i\omega \hat{\mathbf{P}}$, tehát $\hat{\mathbf{J}} = -i\omega \hat{\mathbf{P}}$. Ez igaz a várható értékekre is.

a) $\langle \mathbf{P} \rangle = \chi_{PP}(\omega) \mathbf{E}_\omega,$

b) $\langle \mathbf{J} \rangle = \chi_{JP}(\omega) \mathbf{E}_\omega$. Ez utóbbi az ismert Ohm-törvény, szokásos jelöléssel: $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$, ahol σ a vezetőképesség. Tehát $\chi_{JP}(\omega) = \sigma(\omega)$. Másrészt

$$\langle \mathbf{J} \rangle = -i\omega \langle \mathbf{P} \rangle = -i\omega \chi_{PP}(\omega) \mathbf{E}_\omega, \text{ amiről leolvasható, hogy } \chi_{PP} = \frac{i\sigma(\omega)}{\omega}.$$

Az elektrodinamikában bevezetett $\mathbf{D}$ dielektromos eltolásvektor:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon \mathbf{E} \text{ lineáris közelítésben. Innen } \epsilon(\omega) = 1 + \chi_{PP}(\omega) = 1 + \frac{i\sigma(\omega)}{\omega}, \text{ illetve}$$

$$\sigma(\omega) = -i\omega(\epsilon(\omega) - 1).$$

A leíró frekvenciafüggő dielektromos állandó és a vezetőképesség között lényegében csak szóhasználat-béli különbség van. Azt érezzük a megfelelő leírásnak, ami kis frekvencián véges valós értéket ad. Ha $\omega \rightarrow 0$ -ra $\sigma(\omega)$ véges valós, akkor vezetővel, ha ebben a limesben $\epsilon(\omega)$ véges, valós, akkor szigetelővel van dolgunk.

Az elektrodinamikából ismeretes, hogy a váltóáramú vezető energiadisszipációja

$$\dot{E} = \left(\frac{\mathbf{E}_\omega}{\sqrt{2}} \right)^2 \operatorname{Re} \sigma(\omega). \text{ Innen látszik, hogy}$$

$\dot{E} = \left(\frac{\mathbf{E}_\omega}{\sqrt{2}} \right)^2 \omega \chi''_{PP}(\omega)$, vagyis látjuk, hogy χ''_{PP} valóban a disszipációt írja le, és azt is, hogy amikor az indexek megegyeznek, valóban az imaginárius rész, de amikor nem egyeznek meg (JP), akkor éppen ellenkezőleg.

Az itt levezetett, az elektromos térerősségre, mint meghajtásra vonatkozó kifejezés általános érvényű:

$$\dot{E} = \frac{1}{2} F_\omega^2 \omega \chi''_{PP}(\omega).$$

A rugalmas és disszipatív válasz közös megjelenítésének szép példája a viszkoelaszticitás. A disszipatív jelenség itt a súrlódásos áramlás, amelyet az η viszkozitási együtthatóval jellemzünk. Ennek frekvenciafüggését célszerű a következő alakban felvenni:

$\eta(\omega) = \frac{\eta_0}{1 - i\omega\tau}$, ahol τ a Maxwell-féle relaxációs idő. Ha a folyamat karakterisztikus frekvenciája sokkal kisebb, mint $1/\tau$, akkor a válasz főképpen disszipatív. Ellenkező esetben az imaginárius rész dominál, ilyenkor rugalmas a válasz. A hordóból lassan kifolyik a kátrány, de fejszével lehet vágni, törni.

Visszatérve a vezetőképességhez, nézzük meg, hogy a Kubo-formula és egyszerű feltételezések milyen frekvenciafüggéshez vezetnek.

$$\sigma(\omega) = \chi_{JP}(\omega) = \int_0^\infty \varphi_{JP}(t) e^{i\omega t - \varepsilon t} dt, \text{ ahol}$$

$$\varphi_{JP}(t) = -\frac{i}{\hbar} \left\langle [\hat{\mathbf{P}}(0), \hat{\mathbf{J}}(t)] \right\rangle_0.$$

A kommutátor kiszámítása tetszőleges időre nehéz. Tudjuk azonban, hogy hosszú időkre eltűnik; tegyük fel tehát a következő egyszerű alakot:

$$\varphi_{JP}(t) = \varphi_{JP}(0) e^{-t/\tau}, \text{ ahonnan}$$

$$\sigma(\omega) = \varphi_{JP}(0) \frac{\tau}{1 - i\omega\tau}.$$

$\varphi_{JP}(0)$ kiszámítása viszont a kanonikus kommutátor-szabályok alapján könnyű:

$$\varphi_{JP}(0) = -\frac{i}{\hbar} \left\langle [\hat{\mathbf{P}}(0), \hat{\mathbf{J}}(0)] \right\rangle_0 = -\frac{i}{\hbar} \left\langle \left[\sum_i e \mathbf{r}_i, \sum_j e \frac{\mathbf{p}_j}{m} \right] \right\rangle_0 = \frac{ne^2}{m}, \text{ ahol } n \text{ a töltések sűrűsége.}$$

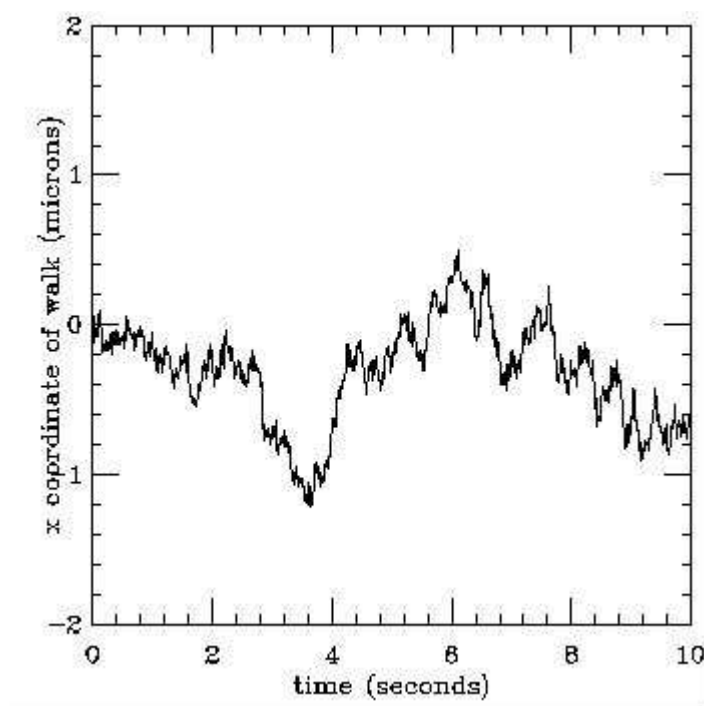
A vezetőképességre tehát

$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}$, ahol $\sigma_0 = \frac{ne^2}{m}\tau$ az egyenáramú vezetőképességre vonatkozó Drude-formula. Az elmélet feladata lenne a τ relaxációs idő kiszámítása is, de ez túlmutat az előadás keretein.

Brown-mozgás, sztochasztikus folyamatok

Ha kolloid méretű részecskéket (pl. virágport) helyezünk folyadékba, állandó, véletlenszerű mozgást végeznek. Ezt a jelenséget először Robert Brown botanikus írta le részletesen. A jelenség megértése a 20. század elején nagymértékben hozzájárult az atomi szemlélet elterjedéséhez.

A Brown-részecskék mérete jóval nagyobb a folyadék részecskéinél, így az utóbbiak sokasága bombázza állandóan. Azonban mérete elegendően kicsiny, hogy még érzékeny legyen érzékeny legyen az ütközések okozta kiegyenlítetlen erőhatásokra. Ezáltal a részecske állandóan véletlennek tekinthető erőhatásoknak van kitéve, aminek eredményeképpen jön létre az a jellegzetes, furcsa, irányát és nagyságát minden pillanatban változtató mozgás, amit Brown-mozgásnak nevezünk. Az ábra az X irányú elmozdulást mutatja.



Látszik, hogy a klasszikus pálya fogalommal nem közelíthető meg az itt bemutatott függvény. Valójában ez egy időfüggő véletlen (sztochasztikus) folyamat, aminél egy konkrét megvalósulás nem is igazán érdekes. A probléma megoldását a lehetséges Brown-mozgások valószínűség-eloszlása jelentené – de legalábbis bizonyos várható értékek (momentumok, korrelációs függvények) kiszámítása.

Tegyük fel, hogy van sok, egymással nem kölcsönható Brown-részecskénk. Ezek együttesét kontinuum elmélettel akarjuk leírni. A részecskeszám-megmaradás miatt érvényes a kontinuitási egyenlet:

$\partial_t n(\mathbf{r}, t) + \nabla \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0$, ahol n a Brown-részecskék sűrűségét, $\mathbf{j}$ pedig az áramsűrűséget jelenti. Lineáris közelítésben az utóbbi arányos a sűrűség egyenetlenségeire jellemző gradienssel:

$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -D \nabla n(\mathbf{r}, t)$, ahol D a diffúziós együttható. Innen adódik a diffúziós egyenlet:

$\partial_t n(\mathbf{r}, t) = D \nabla^2 n(\mathbf{r}, t)$. Legyen a kezdeti feltétel $n(\mathbf{r}, t_0)$. Keressük a megoldást Green-függvényes technikával:

$$n(\mathbf{r}, t) = \int n(\mathbf{r}', t_0) P(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}', t_0) d^3 r',$$

ahol $P(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}', t_0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Ha a sűrűséget normálatlan megtalálási valószínűségnek tekintjük, akkor P felfogható annak a feltételes valószínűségként, hogy ha egy részecske a t_0 -ban $\mathbf{r}'$ -ben volt akkor t -ben $\mathbf{r}$ -ben lesz. Behelyettesítve az utolsó egyenletet a diffúziós egyenletbe, látszik, hogy az a P -re is érvényes. Az említett, delta-függvényes kezdeti feltétel mellett a megoldás:

$$P(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}', t_0) = \frac{1}{(4\pi D(t - t_0))^{3/2}} e^{-\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2}{4D(t - t_0)}}, \text{ amint arról helyettesítéssel, ill. a}$$

$t \rightarrow 0$ határátmenettel meggyőződhetünk. Ezen megoldás valószínűségi értelmezéséből kiindulva lehet vizsgálni egy részecske eltávolodásának jellemzőit. Azonnal látszik, hogy $\langle \mathbf{r} \rangle = \langle \mathbf{r}' \rangle$, vagyis az eltávolodás várható értéke nulla, ami szimmetria okokból nyilvánvaló. Az érdekes mennyiség a négyzetes eltávolodás.

$$\langle (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 \rangle = \frac{1}{(4\pi D(t - t_0))^{3/2}} \int \mathbf{r}^2 e^{-\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2}{4D(t - t_0)}} d^3 r = 4D(t - t_0) \frac{4\pi}{\pi^{3/2}} \int_0^\infty u^4 e^{-u^2} du = 6D(t - t_0),$$

ahol kihasználtuk, hogy a fellépő Gauss-integrál értéke $3\sqrt{\pi}/8$. A négyzetes eltávolodás tehát az idő lineáris függvénye.

Láttuk, hogy a klasszikus pálya fogalma nem használható a Brown-mozgásra, de – tekintettel a részecske néhány mikronos méretére – a klasszikus mechanika törvényei igen. Milyen erők hatnak az M tömegű, V sebességű részecskére? A folyadék részecskéinek lökdösése egy fluktuáló erőt hoz létre (a továbbiakban csak a mozgás egyik komponensével foglalkozunk):

$$F_{\hat{r}}(t) = M\zeta(t).$$

A mozgó részecske a folyadékban a közegellenállás által fékeződik:

$$F_s = -M\gamma V$$

A Newton-egyenlet tehát így alakul:

$$\dot{V}(t) = -\gamma V(t) + \zeta(t).$$

Írjuk V -t át más alakba: $V(t) = e^{-\gamma t} \phi(t)$. Behelyettesítve az egyenlet:

$e^{-\gamma t} \dot{\phi}(t) = \zeta(t)$ alakú lesz, aminek megoldása (V_0 a részecske sebessége a t_0 pillanatban):

$$\phi(t) = e^{\gamma t} V_0 + \int_{t_0}^t dt' e^{\gamma t'} \zeta(t') \text{ és innen a megoldás:}$$

$V(t) = e^{-\gamma(t-t_0)} V_0 + \int_{t_0}^t dt' e^{-\gamma(t-t')} \zeta(t')$. Az első tag mutatja, hogyan felejt el a részecske a kezdősebességet a csillapodás következtében, a második pedig a fluktuáló erő hatását.

Jellemezzük a fluktuáló erőket! Termodinamikai egyensúlyt vizsgálunk, a $\langle \dots \rangle$ jel egyensúlyi sokaságátlagot jelent. Szimmetriából következően nincsen eredő erő:

$\langle \zeta(t) \rangle = 0$. Az egészen kis skálájú időktől ($< 10^{-13}$ s) eltekintve a különböző időben mért erők függetlenek:

$\langle \zeta(t_1) \zeta(t_2) \rangle = A \delta(t_2 - t_1)$, vagyis a fluktuáló erő delta-korrelált. Mivel a Fourier spektrumban minden frekvencia azonos súllyal szerepel, az ilyen sztochasztikus folyamatot fehér zajnak hívják.

Számítsuk ki a várható értékeket!

$$\langle V(t) \rangle = e^{-\gamma(t-t_0)} \langle V_0 \rangle + \int_{t_0}^t dt' e^{-\gamma(t-t')} \langle \zeta(t') \rangle. \text{ A kezdeti sebesség várható értéke } 0, \text{ mivel nincsen}$$

kitüntetett irány. A második tag is eltűnik a zaj várható értéke miatt. Tehát a sebesség várható értéke minden pillanatban 0 – ennek így is kell lennie, hiszen egyensúlyban időfüggetlen a várható érték. Valójában az időfüggő korrelációk az érdekesek!

Legyen $\Psi(t, t') = \langle V(t) V(t') \rangle$ a Brown-részecske sebesség-autokorrelációs függvénye. A fenti megoldást t és t' pillanatokban véve, összeszorozva és átlagot számítva kapjuk a következő egyenletet:

$$\Psi(t, t') = e^{-\gamma(t-t_0)} e^{-\gamma(t'-t_0)} \langle V_0^2 \rangle + \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{t'} d\tau' e^{-\gamma(t-\tau)} e^{-\gamma(t'-\tau')} \langle \zeta(\tau) \zeta(\tau') \rangle, \text{ ahol felhasználtuk, hogy a}$$

$\langle V_0 \zeta(t) \rangle = 0$, hiszen a fluktuáló erő független a kezdősebességtől, és ezért a kereszttagok kiesnek. Tekintsük a második tagot:

$$I = \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{t'} d\tau' e^{-\gamma(t-\tau)} e^{-\gamma(t'-\tau')} \langle \zeta(\tau) \zeta(\tau') \rangle = A \int_{t_0}^t d\tau \int_{t_0}^{t'} d\tau' e^{-\gamma(t-\tau)} e^{-\gamma(t'-\tau')} \delta(\tau - \tau'). \text{ Az integrál}$$

kiszámításánál meg kell különböztetnünk a $t' > t$ és a $t > t'$ eseteket:

Ha $t' > t$, először τ' szerint integrálunk: $I = \frac{A}{2\gamma} e^{-(t+t')} (e^{2\gamma t} - e^{2\gamma t'})$, míg $t > t'$ esetén τ szerint:

$$I = \frac{A}{2\gamma} e^{-(t+t')} (e^{2\gamma t} - e^{2\gamma t'}). \text{ Összefoglalva:}$$

$$\Psi(t, t') = \frac{A}{2\gamma} e^{-\gamma|t-t'|} + \left(\langle V_0^2 \rangle - \frac{A}{2\gamma} \right) e^{-2\gamma(t-t_0)}$$

Az ekvipartíció tételből tudjuk, hogy

$$\langle V_0^2 \rangle = \frac{k_B T}{M}. \text{ Legyen } t = t':$$

$$\Psi(t, t) = \frac{A}{2\gamma} + \left(\frac{k_B T}{M} - \frac{A}{2\gamma} \right) e^{-2\gamma(t-t_0)}.$$

Ez az egyidejű korreláció azonban nem függhet sem t -től, sem t_0 -tól, vagyis $A = 2\gamma \frac{k_B T}{M}$.

Tehát a zaj erőssége a hőmérséklettől függ:

$$\langle \zeta(t_1) \zeta(t_2) \rangle = 2\gamma \frac{k_B T}{M} \delta(t_2 - t_1).$$

Mindezt felhasználva a sebesség-autokorrelációs függvény:

$$\Psi(t, t') = \frac{k_B T}{M} e^{-\gamma|t-t'|}, \text{ ami természetesen nagy } |t-t'| \text{ különbségre lecseng.}$$

$$\text{Mivel } V(t) = \frac{dX(t)}{dt},$$

$$\frac{d}{dt} \frac{d}{dt'} \langle X(t) X(t') \rangle = \frac{k_B T}{M} e^{-\gamma|t-t'|}, \text{ ahonnan integrálással}$$

$$\langle (X(t) - X(0))^2 \rangle = \frac{k_B T}{M} \int_0^t d\tau \int_0^t d\tau' e^{-\gamma|\tau-\tau'|} = \underbrace{\frac{k_B T}{M} \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau' e^{-\gamma(\tau-\tau')}}_{S_1} + \underbrace{\frac{k_B T}{M} \int_0^t d\tau \int_\tau^t d\tau' e^{-\gamma(\tau'-\tau)}}_{S_2}$$

$$S_1 = \frac{1}{\gamma} \int_{t_0}^t d\tau e^{-\gamma\tau} (e^{\gamma\tau} - e^{\gamma t_0}) = \frac{1}{\gamma} (t - t_0) + \frac{1}{\gamma^2} e^{\gamma t_0} (e^{-\gamma t} - e^{-\gamma t_0}), \text{ és ugyanez az eredmény } S_2\text{-re,}$$

ahonnan

$$\langle (X(t) - X(0))^2 \rangle = 2 \frac{k_B T}{M} \frac{1}{\gamma} \left[(t - t_0) - \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma(t-t_0)}) \right].$$

Rövid időre az exponenciális függvény sorfejtésében a tagok a nulladik és az első rendben kiesnek, marad:

$$\langle (X(t) - X(0))^2 \rangle = \langle V_0^2 \rangle (t - t_0)^2 + O(t - t_0)^3, \text{ vagyis egészen rövid időkre a négyzetes}$$

eltávolodás ballisztikus. A hosszú idejű határeset:

$$\langle (X(t) - X(0))^2 \rangle \rightarrow 2 \frac{k_B T}{M} \frac{1}{\gamma} (t - t_0), \text{ vagyis ismét megkaptuk a diffúzióra jellemző gyökös}$$

eltávolodási törvényt. A korábban, a diffúziós egyenlet alapján levezetett összefüggés:

$$\langle (X(t) - X(0))^2 \rangle = 2D(t - t_0) \quad (\text{ne feledjük, itt csak az } X \text{ komponenssel foglalkozunk!}).$$

A két kifejezés összevetéséből adódik az Einstein-féle összefüggés (1905):

$$D = \frac{k_B T}{\gamma M}.$$

Ez a fluktuációk és a disszipáció kapcsolatának első megjelenési formája: A D diffúziós együttható az egyensúlyi rendszerben véletlenszerűen mozgó részecskék szétterjedését írja le. A γ tipikusan disszipációhoz kapcsolódó mennyiség. Pl. ismeretes a Stokes törvény, amely egy η viszkozitású folyadékban mozgó a sugarú gömbre vonatkozó közegellenállási tényezőt adja meg:

$$M\gamma = 6\pi\eta a. \text{ Feltételezve, hogy a Brown-részecskékre ez alkalmazható}$$

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \text{ adódik. Fejezzük ki ebből a Boltzmann-állandót: } k_B = \frac{D \cdot 6 \pi a \eta}{T}.$$

Az R univerzális gázállandó és a Boltzmann-állandó hányadosa az N_A Avogadro-szám, aminek mérésére így lehetőség nyílik:

$$N_A = \frac{R}{k_B} = \frac{2(t - t_0)RT}{6\pi\eta a} = \frac{(t - t_0)RT}{3\pi\eta a}.$$

Perrin ezzel a módszerrel 20%-on belüli pontossággal tudta mérni az Avogadro-számot. Ilyen és ehhez hasonló érvek alapján az atomok létét tagadó, a 20. század legelején még erős tudományos iskola megsemmisült, Perrin 1928-ban Nobel-díjat kapott.