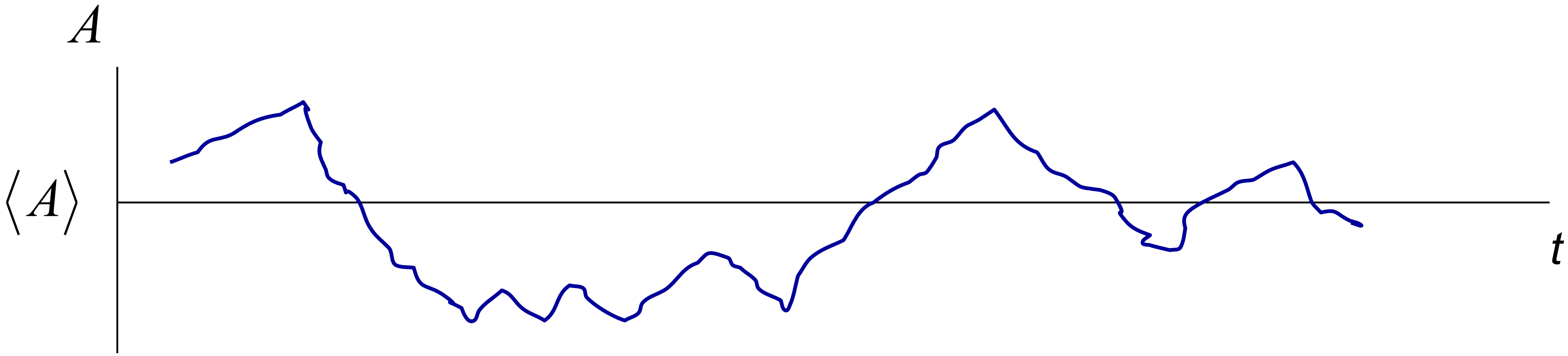
Twierdzenie fluktuacyjno-dyssypacyjne

Bogdan Cichocki,
IFT UW

IPPT 09.05.07

Fluktuacje



od łac. fluctuatio – drgania, falowanie,
nazwa wprowadzona przez Mariana Smoluchowskiego

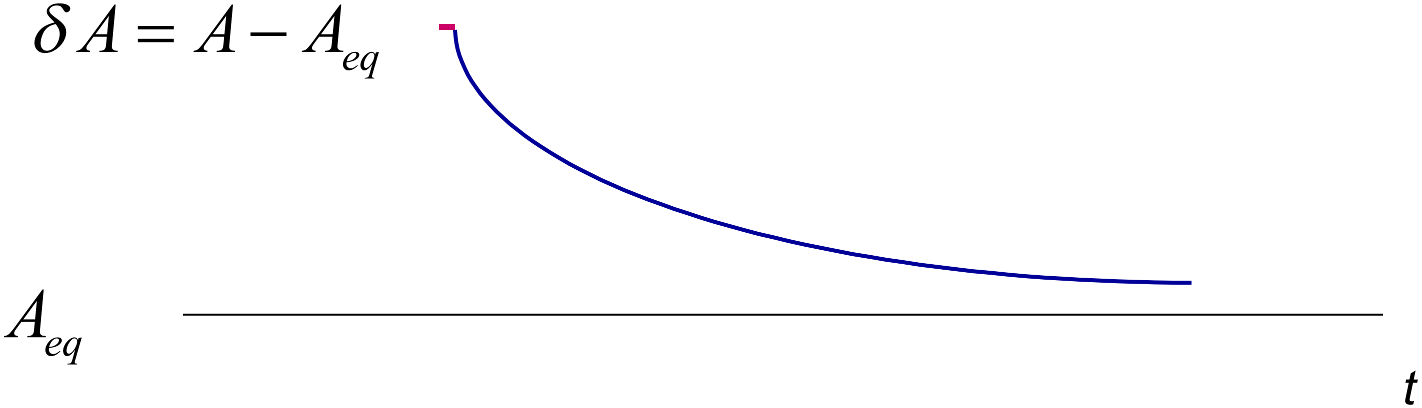
Miary:

$$\left\langle \left(\Delta A\right)^2 \right\rangle, \quad \left\langle \Delta A \Delta B \right\rangle$$

$$\left\langle \Delta A(t) \Delta A(0) \right\rangle, \quad \left\langle \Delta A(t) \Delta B(0) \right\rangle$$

Dyssypacja

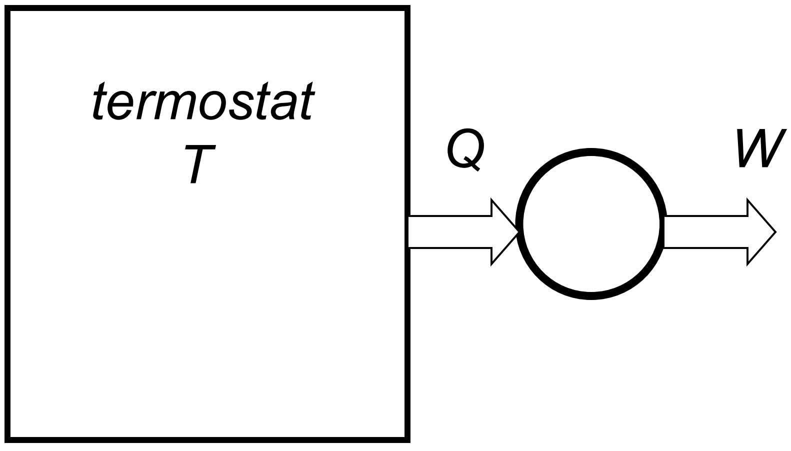
$$\delta A = A - A_{eq}$$



od łac. dissipatio – rozpraszanie

charakterystyka - np. admitancja $Y(\omega)$

Druga zasada termodynamiki



niemożliwość zbudowania perpetuum mobile II rodzaju

Niezmienniczość dynamiki mikroskopowej ze względu na zmianę $t \leftrightarrow -t$

praca elementarna:

$$F \cdot X$$

siła uogólniona, *przesunięcie uogólnione*

---

moc:

$$F \cdot J, \qquad J = \delta \dot{X}$$

strumień, prąd

---

prawo makroskopowe:
(liniowe)

$$J(\omega) = J_\omega e^{i\omega t}, \qquad F(\omega) = F_\omega e^{i\omega t}$$

$$J(\omega) = Y(\omega) F(\omega)$$

admitancja

Twierdzenie fluktuacyjno-dyssypacyjne:

$$\int_0^{+\infty} dt \left\langle J(0) J(t) \right\rangle e^{i\omega t} = k_B T \; Y(\omega)$$

wersja klasyczna

↕

średnia energia oscylatora
o częstotliwości ω

$$E_\beta(\hbar\omega) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\beta\omega) - 1}$$

wersja kwantowa

\+
operacje symetryzacji i antysymetryzacji

Twierdzenie Wienera-Chinczyna: *proces stacjonarny* $x(t)$

$$x_\omega = \frac{1}{\sqrt{T}} \int_o^T dt\; x(t)\; e^{i\omega t}, \qquad T \to +\infty$$

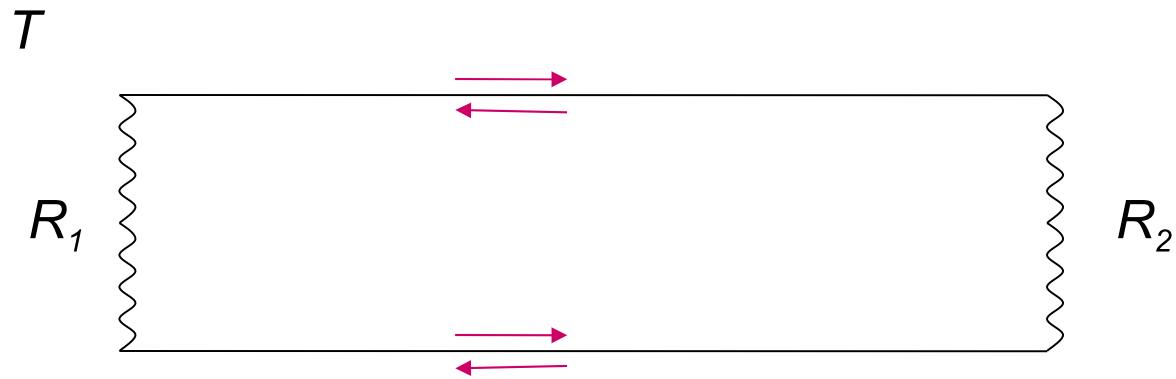
$$\left\langle \left| x_\omega \right|^2 \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\; \left\langle x(0) x(t) \right\rangle\; e^{i\omega t},$$

$$\left\langle x^2 \right\rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \left| x_\omega \right|^2 \right\rangle\; d\omega,$$

Harry Nyquist (1889-1976)

H. Nyquist, Phys.Rev. 32,(1928),

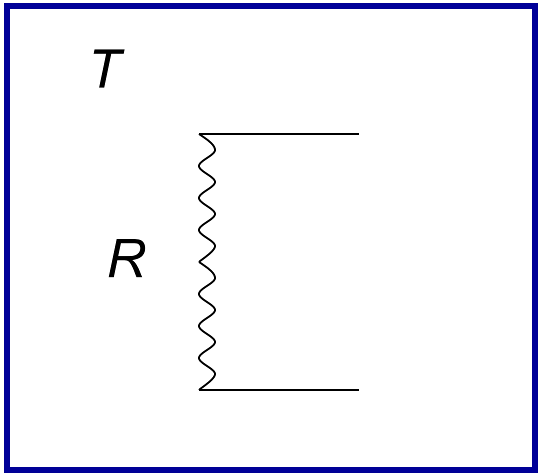
(po pracy J.B. Johnsona o szumach w obwodach elektrycznych)



$E_1,\ \ I_1 = E_1/(R_1+R_2)$ $\qquad\qquad$ $E_2,\ \ I_2 = E_2/(R_1+R_2)$

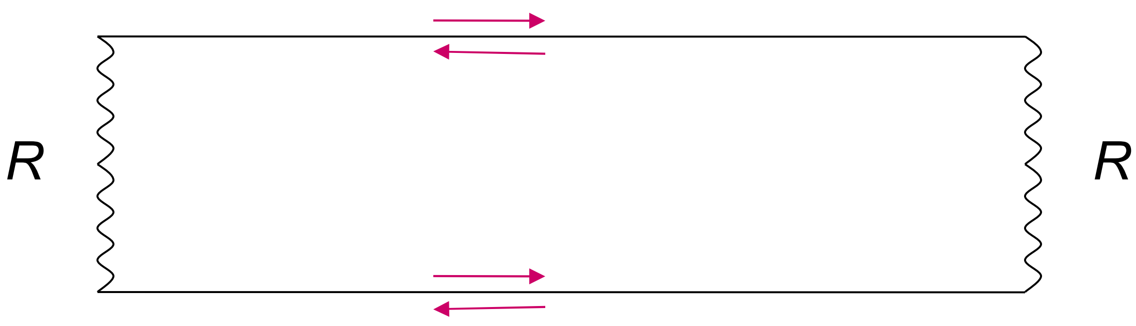
$$\frac{1}{2\pi}\left\langle \left|E_{2,\omega}\right|^2 \right\rangle \frac{R_1}{(R_1+R_2)^2}\,d\omega \;=\; \frac{1}{2\pi}\left\langle \left|E_{1,\omega}\right|^2 \right\rangle \frac{R_2}{(R_1+R_2)^2}\,d\omega$$

moc wydzielona na oporniku (1) od fluktuacji siły elektromotorycznej na oporniku (2) w przedziale (ω, ω+dω) $\qquad$ *i* $\qquad$ *vice versa*



$$\frac{\left\langle \left|E_\omega\right|^2 \right\rangle}{R} = f(\omega,T)$$

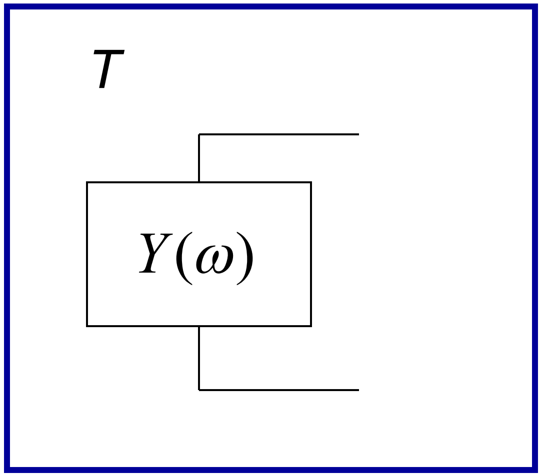
uniwersalna funkcja ω i T



średnia energia jednego modu (fali stojącej) – $k_B T$, zasada ekwipartycji energii

$$f(\omega,T) = 2k_B T$$

Przypadek ogólny



$$J_\omega = Y(\omega) F_\omega$$

$$Y(\omega) = \frac{1}{R_\omega + iX_\omega} = Z^{-1}(\omega),$$

$$\boxed{\left\langle \left| F_\omega \right|^2 \right\rangle = 2k_B T \operatorname{Re} Z(\omega)}$$

$$\boxed{\left\langle \left| J_\omega \right|^2 \right\rangle = 2k_B T \operatorname{Re} Y(\omega)}$$

uogolnienie tw. Nyquista - Callen, Welton (1951) $(\ t \leftrightarrow -t\ )$!!

Równanie Langevina bez pamięci

$$m\frac{du}{dt} = -\gamma u(t) + F(t)$$

siła stochastyczna

współczynnik oporu

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

$$\langle F(t_1)F(t_2)\rangle = \Gamma\delta(t_1 - t_2)$$

biały szum

$$\langle u^2(t)\rangle = k_B T/m,$$

ekwipartycja energii

$$\Gamma = 2\gamma k_B T,$$

Równanie Langevina bez pamięci cd.

$$m\frac{du}{dt} = -\gamma u(t) + F(t) \quad \Leftrightarrow \quad Y(\omega) = \frac{1}{-im\omega + \gamma}$$

tw. F-D

$$\left\langle \left| F_\omega \right|^2 \right\rangle = 2k_B T\gamma$$

$$\Downarrow$$

$$\left\langle F(t_1)F(t_2) \right\rangle = 2k_B T\gamma\delta(t_1 - t_2)$$

biały szum

Równanie Langevina z pamięcią (wersja poprawna)

$$m\frac{du(t)}{dt} = -\int_{-\infty}^{t}\gamma(t-t')u(t')\,dt' + F(t), \qquad \left\langle F(t)\right\rangle = 0$$

Jest to związek pomiędzy u(t) i F(t) i nic więcej !!
Ich wyznaczenie wymaga odwołania się do tw. F-D

$$\int_{0}^{+\infty}\left\langle u(t)u(0)\right\rangle\, e^{i\omega t}dt = k_B T\ Y(\omega), \qquad Y(\omega) = \frac{1}{-im\omega + \hat{\gamma}(\omega)}$$

$$\updownarrow$$

$$m\frac{d}{dt}\left\langle u(t)u(0)\right\rangle = -\int_{0}^{t}\gamma(t-t')\left\langle u(t')u(0)\right\rangle\,dt', \qquad \left\langle u^2(0)\right\rangle = k_B T/m$$

Równanie Langevina z pamięcią (wersja naciągana)

$$m\frac{du(t)}{dt} = -\int_0^t \gamma(t-t')u(t')\,dt' + F(t)$$ Kubo

$$\langle F(t)u(0)\rangle = 0$$ *powołanie się na przyczynowość*

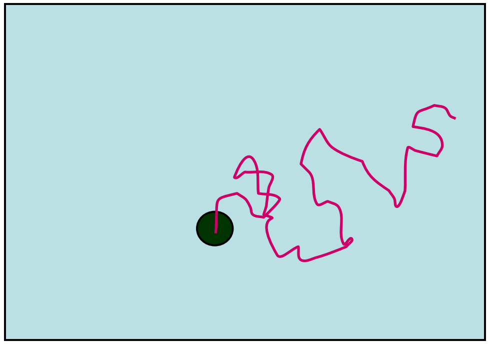
$$m\frac{d}{dt}\langle u(t)u(0)\rangle = -\int_0^t \gamma(t-t')\langle u(t')u(0)\rangle\,dt'$$ *tw. F-D !!*

Felderhof (1978):

$$\langle F(t+\tau)u(t)\rangle = \int_0^t \gamma(|t'+\tau|)\langle u(t')u(0)\rangle\,dt',$$ τ - *dowolne*

Równanie Langevina bez pamięci – kryterium stosowalności

$$m\frac{du(t)}{dt} = -\gamma u(t) + F(t),$$



$$m\frac{du(t)}{dt} = -\int_0^t \gamma(t-t')u(t')\,dt' + F(t)$$

$$\frac{m_{atom}}{M} \ll 1$$

błąd !!!

$$\tau_B = \frac{\rho a^2}{\eta}$$

czas relaksacji prędkości cząstki Browna o gęstości ρ

$$\tau_v = \frac{\rho_c a^2}{\eta}$$

czas relaksacji procesów w płynie o gęstości ρ_c

$$\frac{\tau_v}{\tau_B} \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{\rho_c}{\rho} \ll 1$$

ruchy Browna w gazach !!!
Lorentz (1911)

Podsumowanie

1. Występowanie fluktuacji nie może prowadzić do łamania II zasady termodynamiki – rozwinięcie tej konstatacji prowadzi do twierdzenia F-D.

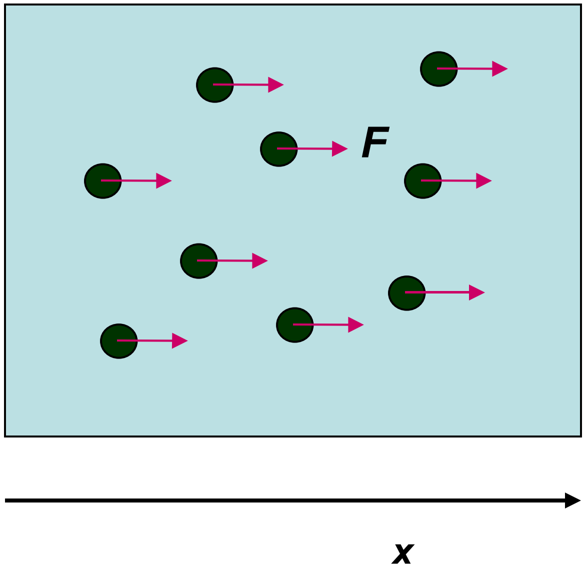
2. W ramach teorii liniowej odpowiedzi twierdzenie to wyprowadzane jest po wykonaniu szeregu żmudnych przekształceń z wykorzystaniem niezmienniczości dynamiki mikroskopowej ze względu na odbicie t na –t. W związku z tym często twierdzenie F-D traktowane jest jako niezbyt głęboki wynik manipulacji algebraicznych.

3. Tymczasem twierdzenie to ma charakter podstawowy i wszelkie próby jego ignorowania, ominięcia lub modyfikacji kończą się tak samo boleśnie –

   konstrukcją perpetuum mobile II rodzaju.

Einstein (1905)

Równowagowy rozkład molekuł roztworu w polu stałej siły *F*:



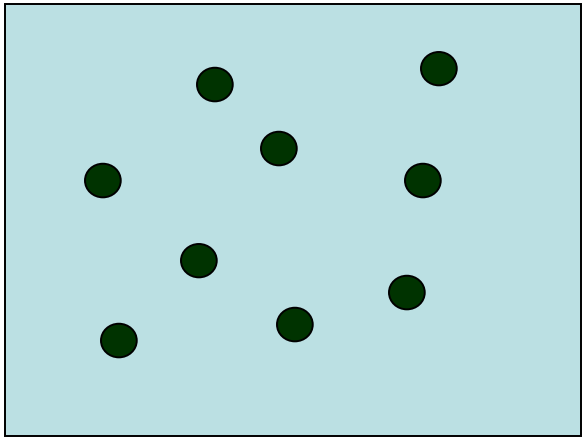
- wzór barometryczny dla koncentracji *n(x)*

$$Fn - \frac{RT}{N_A}\frac{dn}{dx} = 0$$

- przepływ molekuł na skutek działania siły *F* (prawo Stokesa!) jest zrównoważony przez strumień związany z procesem dyfuzji

$$\frac{F}{6\pi\eta a}n - D\frac{dn}{dx} = 0$$

Einstein (1905)



$$\lim_{t \to +\infty} \frac{\left\langle (\Delta x(t))^2 \right\rangle}{2t} = D = \frac{R}{N_A} \frac{T}{6\pi\eta a}$$