

Nerovnovážné systémy

Onsagerova hypotéza, flukтуаčně disipační teorém

Omezení se na nerovnážné systémy v blízkosti rovnováhy

Chování systému lze popsat v rámci linear response theory (teorie lineární odezvy)



Založena na *fluctuation-dissipation theorem*
(flukтуаčně disipační teorém)

Dává do vztahu relaxaci systému
vychýleného z rovnováhy se spontánně se
vyskytujícími fluktuacemi v rovnovážném
systému

Systém ve stavu blízkém rovnováze:

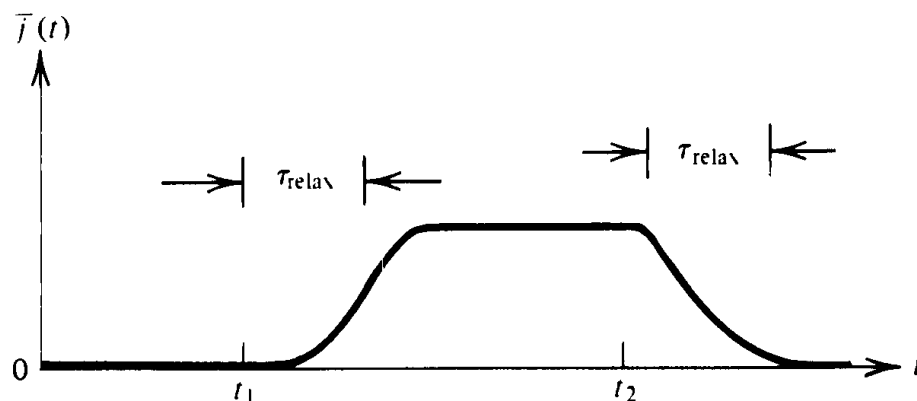
Odchylka od rovnováhy je lineárně závislá na poruše, která systém vychyluje z rovnováhy

Příklad: roztok elektrolytu

Rovnováha – žádný tok náboje

$$\langle j \rangle = 0$$

V čase t mezi t_1 a t_2 působí el. pole E



$$\bar{j}(t)$$

Označuje ensembleový průměr pro nerovnovážný systém

$\bar{j}(t) \neq 0$ Je lineární pokud je nábojový tok úměrný intenzitě vloženého pole

$$\bar{j}(t; \lambda E) = \lambda \bar{j}(t; E)$$

τ_{relax} ... Relaxační doba



Nerovnovážný souborový průměr:

známe-li počáteční stav systému – deterministický charakter – známe vývoj.
Souborový průměr získáme průměrováním přes různé počáteční podmínky.
Distribuce počátečních podmínek nese statistické charakteristiky nerovnovážného systému.

Časová závislost dynamické proměnné A

$$A(t) = A[r^N(t), p^N(t)]$$



Bod ve fázovém prostoru

$$A(t) = A(t; r^N, p^N)$$

Stat TD – místo časového průměru hledáme souborový průměr:

$$\bar{A}(t) = \int dr^N dp^N F(r^N, p^N) A(t; r^N, p^N)$$

Pro systém v rovnováze platí: $\langle A(t) \rangle = \langle A \rangle$

Onsagerova regresní hypotéza:

Relaxace makroskopické nerovnovážné distribuce se řídí stejnými zákony jako regrese spontánních mikroskopických fluktuací v rovnovážném stavu.



(Je důsledkem fluktuačně disipačního teorému dokázaného později.)

1951 Nobelova cena za chemii

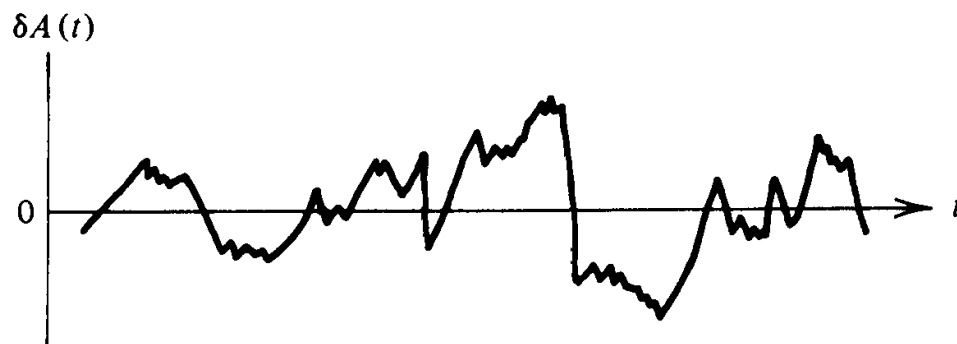
Korelace spontánních fluktuací

$$\delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle$$

Okamžitá odchylka (fluktuace) $A(t)$ od časově nezávislého rovnovážného průměru

$$\delta A(t) = \delta A(t; r^N, p^N) = \delta A(r^N(t), p^N(t))$$
 Je vlastností trajektorie ve fázovém prostoru

Pokud A není konstantou pohybu (energie) je $A(t)$ chaoticky vypadající funkcí dokonce i v rovnovážném stavu



$$\langle \delta A \rangle = 0 \quad \text{triviální}$$

Korelace mezi fluktuacemi v různých časech v systému v rovnováze:

$$C(t) = \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle = \langle A(0) A(t) \rangle - \langle A \rangle^2$$
 Průměrování přes různé počáteční stavy

$$C(t) = \int \cdots \int dp dq \delta A(p, q; 0) \delta A(p, q; t) \underbrace{f(p, q)}$$

→ Rovnovážná distribuční funkce

$$C(t) = \int \cdots \int dr^N dp^N \delta A(0; r^N, p^N) \delta A(t; r^N, p^N) f(r^N, p^N)$$

V rovnovážném systému musí korelace mezi dynamickými proměnnými záviset pouze na rozdílu časů a nikoliv na absolutní hodnotě:



$$C(t) = \langle \delta A(t') \delta A(t'') \rangle$$

$$C(t) = \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle = \langle \delta A(-t) \delta A(0) \rangle$$

$$C(t) = \langle \delta A(0) \delta A(-t) \rangle = C(-t)$$

Pro malé t : $C(0) = \langle \delta A(0) \delta A(0) \rangle = \langle (\delta A)^2 \rangle$

Pro velké t : $C(t) \rightarrow \langle \delta A(0) \rangle \langle \delta A(t) \rangle, t \rightarrow \infty$

Protože $\langle \delta A \rangle = 0$  $C(t) \rightarrow 0, t \rightarrow \infty$

Úbytek korelace s rostoucím časem = **regrese spontánních korelací (Onsager)**

V důsledku ergodického principu platí:

$$\langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} d\bar{t} \delta A(\bar{t} + t') \delta A(\bar{t} + t''), t = t'' - t'$$

Souborový průměr můžeme nahradit časovým průměrem.

Předpokládáme, že fázový prostor je spolehlivě popsán jedinou trajektorií.

Rychlostní autokorelační funkce pro atomární kapalinu

$$C(t) = \langle v_x(0)v_x(t) \rangle = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) \rangle$$

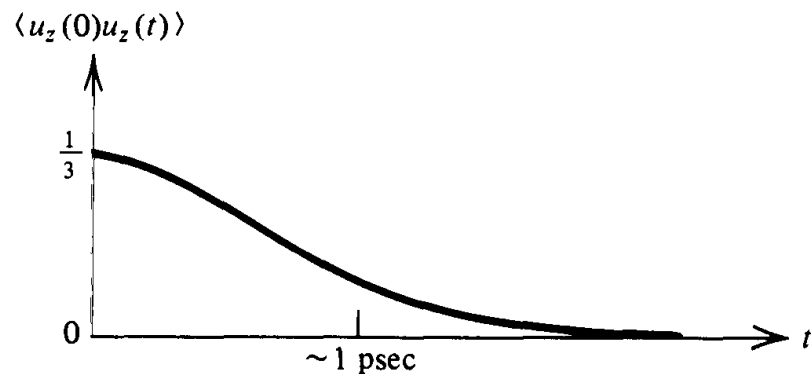
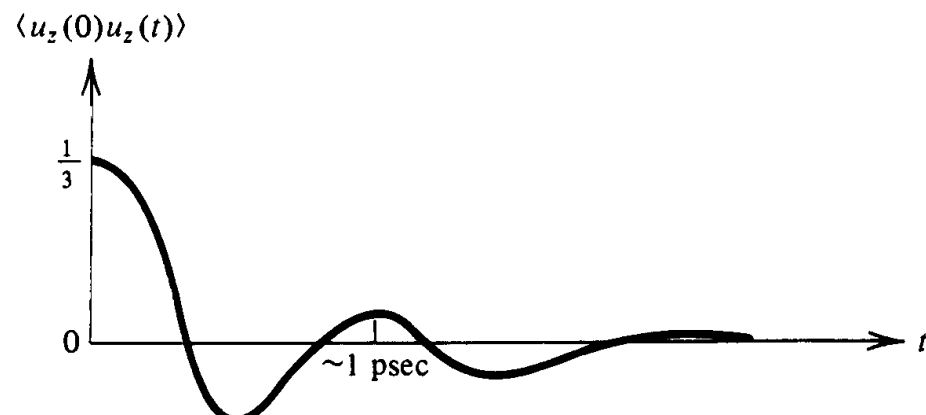
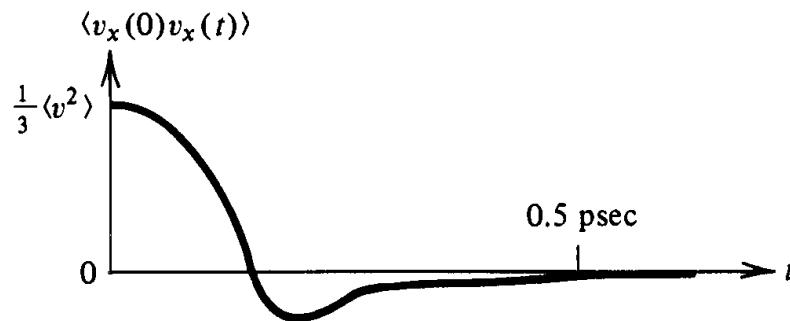
Plynné CO

Orientační autokorelační funkce

$$C(t) = \langle u_z(0)u_z(t) \rangle = \frac{1}{3} \langle \mathbf{u}(0) \mathbf{u}(t) \rangle$$

$\mathbf{u}$... Jednotkový vektor podél hlavní rotační osy molekuly

kapalina



Onsagerova regresní hypotéza - matematicky

V čase $t=0$ je systém v nerovnovážném stavu a začíná relaxovat do rovnováhy.

V lineárním režimu platí:

$$\frac{\Delta \bar{A}(t)}{\Delta \bar{A}(0)} = \frac{C(t)}{C(0)}$$

$$\begin{aligned}\Delta \bar{A}(t) &= \bar{A}(t) - \langle A \rangle = \overline{\delta A}(t) \\ C(t) &= \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle\end{aligned}$$

Korelace $A(t)$ s $A(0)$ v systému v rovnováze je stejná jako průměrná $A(t)$ pro systém, kde v čase $t=0$ jsou určité specifické fluktuace.

Tyto fluktuace odpovídají nerovnovážné distribuci.

Pro systém blízko rovnováhy nelze rozlišit mezi spontánními fluktuacemi a těmi odpovídajícími nerovnováze.

Proto musí být autokorelační funkce stejná jako úbytek $\Delta \bar{A}(t)$

Flukтуаčně disipační teorém

Omezíme se na klasické systémy
Zjednodušená teorie lineární odezvy
Hledáme korelační funkci pro $\bar{A}(t)$

Neporušený systém: popsáný pomocí H

Rovnovážný průměr dynamické proměnné $A(r^N, p^N)$:

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \int dr^N dp^N e^{-\beta H(r^N, p^N)} A(r^N, p^N) / \int dr^N dp^N e^{-\beta H(r^N, p^N)} \\ &= \text{Tr} e^{-\beta H} A / \text{Tr} e^{-\beta H}\end{aligned}$$

(Tr – klasická stopa – je pouze notací používanou pro integrály přes fázový prostor.)

V čase $t=0$ systém není v rovnováze – zajímá nás relaxace $\bar{A}(t)$ do $\langle A \rangle$
(předpokládáme že výchylka je malá).

Výchylka z rovnováhy v důsledku poruchy $\Delta H = -fA$
(f je vnější pole).

Je-li porucha aplikována po dostatečně dlouhý čas – systém se dostane do nové rovnováhy charakterizované Hamiltonovou funkcí $H + \Delta H$ a tomu odpovídající distribuční funkcí ve fázovém prostoru (hustotou bodů):

$$F(r^N, p^N) \propto e^{-\beta H + \Delta H}$$



$$\bar{A}(0) = \text{Tre}^{-\beta(H+\Delta H)} A / \text{Tre}^{-\beta(H+\Delta H)}$$

Počáteční hodnota $\bar{A}(t)$ je dána rovnovážným systémem se zapnutou poruchou.

Po vypnutí poruchy se $\bar{A}(t)$ začíná měnit:

$$\bar{A}(t) = \text{Tre}^{-\beta(H+\Delta H)} A(t) / \text{Tre}^{-\beta(H+\Delta H)}$$

$$A(t) = A(t; r^N, p^N)$$

Hodnota v čase t pro systém s počátečním stavem charakterizovaným konkrétním bodem ve fázovém prostoru.

Odchytky $\bar{A}(t)$ od $\langle A \rangle$ jsou úměrné ΔH a jsou malé $\rightarrow$ rozvoj podle ΔH :

$$\bar{A}(t) = \text{Tr} \left[e^{-\beta H} (1 - \beta \Delta H + \dots) A(t) \right] / \text{Tr} \left[e^{-\beta H} (1 - \beta \Delta H + \dots) \right]$$

Ponecháme jen lineární členy:

$$\bar{A}(t) = \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H} \left[A(t) - A(t) \beta \Delta H + A(t) \text{Tre}^{-\beta H} (\beta \Delta H) / \text{Tre}^{-\beta H} \right] \right\} / \text{Tr} \left[e^{-\beta H} \right] + O((\beta \Delta H)^2)$$

$$\bar{A}(t) = \langle A \rangle - \beta \left[\langle \Delta H A(t) \rangle - \langle A \rangle \langle \Delta H \rangle \right] + O((\beta \Delta H)^2)$$

$$\bar{A}(t) = \langle A \rangle - \beta \left[\langle \Delta H A(t) \rangle - \langle A \rangle \langle \Delta H \rangle \right] + O\left((\beta \Delta H)^2\right)$$

$$\delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle$$

Okamžitá odchylka (fluktuaace) $A(t)$ od časově nezávislého rovnovážného průměru

$$\Delta \bar{A}(t) = \bar{A}(t) - \langle A \rangle = \overline{\delta A}(t)$$

$$C(t) = \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle$$

Onsagerova regresní hypotéza

$$\Delta \bar{A}(t) = f \beta \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle + O(f^2)$$

Speciální forma flukтуаčně disipačního teorému

Relaxace $\sim$ lze vyjádřit pomocí korelace spontánních fluktuací v rovnovážném systému
Je také úměrná rychlosti s jakou je energie disipována v markroskopickém systému

Zobecnění – **Funkce lineární odezvy**

Funkce lineární odezvy

Časově závislá porucha v lineárním režimu: $\Delta\bar{A}(t; \lambda f) = \lambda \Delta\bar{A}(t; f)$

Obecně
$$\Delta\bar{A}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \chi(t, t') f(t') + O(f^2)$$



Funkce odezvy = zobecněná susceptibilita

Je charakteristikou systému v rovnováze

Obecně – aplikace časově závislé poruchy, sledování časově závislé „response“
Odezva je lineárně závislá na poruše **LINEAR RESPONSE THEORY**

Korelace dvou různých vlastností:

$$\psi(\omega) = \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle A(0)B(t) \rangle$$

$$A\{p(t), q(t)\}$$

$$B\{p(t), q(t)\}$$

ψ ... zobecněná susceptibilita

Příklad: **Absorbce záření**

Tvar IR pásů je dán Fourier-Laplace transformací autokorelační funkce dipólového momentu !

Systém N interagujících molekul v kvantovém stavu i

Systém interaguje s el. polem o frekvenci ω

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \boldsymbol{\varepsilon} \cos \omega t = \frac{E_0 \boldsymbol{\varepsilon}}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$