ԱՆՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇԻՌ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱ ԵՎ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՀԱՐՑԵՐ

Հետազոտական աշխատանք

Չալյան Գոռ Վարդանի

Ակադեմիկոս Գ. Սահակյանի անվան տեսական ֆիզիկայի ամբիոն

Մագիստրատուրա 1-ին կուրս

Բովանդակություն

1 ԲԱՇԽՄԱՆ ՖՈՒՆԿՑԻԱՆ 3

2 ԴԵՏԱԼԻԶԱՑՎԱԾ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՌՈՒԹՅԱՆ ՍԿԶԲՈՒՆՔԸ 4

3 ԲՈԼՑՄԱՆԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄԸ 6

4 ԲՈԼՑՄԱՆԻ H-ԹԵՈՐԵՄԸ 8

1 ԲԱՇԽՄԱՆ ՖՈՒՆԿՑԻԱՆ

Դիտարկենք չեզոք ատոմներից կամ մոլեկուլներից բաղկացած գազը, որի վիճակագրական նկարագրությունը տրվում է $f(t, q, p)$ բաշխման ֆունկցիայով՝ որոշված համապատասխան փուլային տարածությունում: f-ն ընդհանուր առմամբ ֆունկցիա է ընդհանրացված կոորդինատներից և իմպուլսներից, իսկ ոչ ստացիոնար վիճակում՝ նաև ժամանակից: Նշանակենք $d\tau = dqdp$-ով մոլեկուլի փուլային տարածության էլեմենտը, որտեղ dq-ն և dp-ն պարունակում են համապատասխանաբար ըստ բոլոր կոորդինատների և իմպուլսների դիֆերենցյալները: Հետևաբար, $fd\tau$-ն ծավալի $d\tau$ էլեմենտում մասնիկների միջին թիվն է:

Մոլեկուլի ուղղորդված շարժումը դիտարկվում է դասական նկարագրությամբ, որը նկարագրվում է նրա իներցիայի կենտրոնի **r**=(x,y,z) կոորդինատներով, և, նրա՝ որպես ամբողջականության շարժման **p** իմպուլսով:

Գազում մոլեկուլի պտտական շարժումը ևս դասական եղանակով է նկարագրվում: Այն տրվում է մոլեկուլի պտտական մոմենտի **M** վեկտորով:

Մոլեկուլի պտտական շարժման անկյունային արագությունը կլինի $\dot{\varphi} \equiv \Omega = \frac{M}{I}$: Այդ արագության միջին արժեքն է $\bar{\Omega} \sim \frac{\bar{v}}{d}$, որտեղ d-ն մոլեկուլային չափերն են(միջմոլեկուլային փոխազդեցության հեռավորություններ), իսկ $\bar{v}$-ը՝ գծային արագությունների միջինը: Տարբեր մոլեկուլներ ունի Ω-ի տարբեր արժեքներ՝ տարբեր ձևով բաշխված դրանց միջինի շուրջ:

Ենթադրենք t=0 պահին $\varphi = \varphi_0$ անկյունով և Ω-ով մոլեկուլների բաշխումը տրվում է $f(\varphi_0, \Omega)$ ֆունկցիայով: Առանձնացնենք միջին մասը, որն անկախ է φ-ից՝

$$f = \bar{f}(\Omega) + f'(\varphi_0, \Omega),$$

$$\bar{f}(\Omega) = \frac{1}{2\pi}\int\limits_0^{2\pi} f(\varphi_0, \Omega)\, d\varphi_0 :$$

Այստեղ $f'(\varphi_0, \Omega)$-ն 0-ին հավասարան միջին արժեքով անդամ է: Հետագա էվոլյուցիայում, ազատ պտույտի արդյունքում բաշխումը ստանում է

$$f(\varphi, \Omega, t) = \bar{f}(\Omega) + f'(\varphi - \Omega t, \Omega)$$

տեսքը: Ժամանակի ընթացքում f'-ը դառնում է Ω-ից արագ օսցիլացվող ֆունկցիա, որի բնութագրական $\Delta\Omega \sim \frac{2\pi}{t}$ պարբերությունն ու ազատ վազքի ժամանակը դառնում են շատ փոքր՝ $\bar{\Omega}$-ի նկատմամբ: Բոլոր ֆիզիկական մեծություններն էլ կախված են ըստ Ω-ի բաշխման ֆունկցիայի միջինից, որում արագ փոփոխվող f'-ը մեծ ներդրում չունի: Հենց սա էլ մեզ թույլ է տալիս փոխարինել $f(\varphi, \Omega)$ ֆունկցիան՝ $\bar{f}(\Omega)$-ով:

Γ-ով նշանակենք այն բոլոր մեծությունների ամբողջականությունը՝ բացառությամբ կոորդինատների և ժամանկի, որոնցից կախված է բաշխման ֆունկցիան: Փոիլային տարածության $d\tau$ էլեմենտից առանձնացնենք dV=dxdydz անդամը և մնացածը նշանակենք $d\Gamma$-ով: Γ-ն մոլեկուլների շարժման ինտեգրալ է, որը մնում է հաստատուն մոլեկուլի՝ երկու հաջորդական բախումների միջը ազատ շարժման ժամանակ:

Կատարենք նշանակում՝

$$N(t, \boldsymbol{r}) = \int f(t, \boldsymbol{r}, \Gamma) d\Gamma,$$

որը գազի մասնիկների տարածական բաշխման խտությունն է: NdV-ն ծավալի dV էլեմենտում մոլեկուլների միջին թիվն է:

2 ԴԵՏԱԼԻԶԱՑՎԱԾ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՌՈՒԹՅԱՆ ՍԿԶԲՈՒՆՔԸ

Դիտարկենք 2 մոլեկուլի բախում, որոնցից 1-ինի Γ-ն գտնվում է տրված $d\Gamma$ ինտեռվալում, իսկ 2-րդինը՝ $d\Gamma_1$-ում: Բախումից հետո դրանց արժեքներն ընկնում են $d\Gamma'$ և $d\Gamma'_1$ ինտեռվալներ: Պարզության համար կգրենք, որ մոլեկուլները կատարում են $\Gamma, \Gamma_1 \rightarrow \Gamma', \Gamma'_1$ անցումը: Միավոր ժամանակում, գազի միավոր ծավալում այդպիսի բախումների թիվը հավասար է միավոր ծավալում մոլեկուլների $f(t, \boldsymbol{r}, \Gamma) d\Gamma$ թվի և դրանցից յուրաքանչյուրի բախվելու հավանականության արտադրյալին: Վերջինս համեմատական է միավոր ծավալում Γ_1մոլեկուլների թվին՝ $f(t, \boldsymbol{r}, \Gamma_1) d\Gamma_1$: Այս կերպ, 1 վայրկյանում, 1սմ^3 ծավալում $\Gamma, \Gamma_1 \rightarrow \Gamma', \Gamma'_1$ անցումներով պայմանավորված բախումների թիվը կլինի՝

$$\omega(\Gamma', \Gamma'_1 \mid \Gamma, \Gamma_1) f f_1 d\Gamma d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1 : \tag{1}$$

$$d\sigma = \frac{\omega(\Gamma', \Gamma'_1 \mid \Gamma, \Gamma_1)}{\mid \boldsymbol{v} - \boldsymbol{v_1} \mid} d\Gamma' d\Gamma'_1 \tag{2}$$

մեծությունն ունի մակերեսի չափողականություն և իրենից ներկայացնում է բախումների էֆեկտիվ կտրվածքը:

Ինչպես հայտնի է, բախման հավանականությունը ինվարիանտ է ժամանակային ինվերսիայի նկատմամբ: Γ^T-ով նշանակենք ըստ ժամանակի ինվերսիայի Γ-ի փոփոխությունը: Ժամանակային ինվերսիան փոխում է բոլոր իմպուլսների և մոմենտների նշանները, և եթե $\Gamma = (\boldsymbol{p}, \boldsymbol{M})$, ապա $\Gamma^T = (-\boldsymbol{p}, -\boldsymbol{M})$: Քանի որ ժամանակային ինվերսիայի ժամանակ խառնվում են «մինչև» և «հետո» պահերը, ապա կունենանք՝

$$\omega(\Gamma', \Gamma'_1 \mid \Gamma, \Gamma_1) = \omega(\Gamma^T, \Gamma_1^T \mid \Gamma'^T, \Gamma_1'^T) : \tag{3}$$

Նշենք, որ այս առնչությունը վիճակագրական հավասարակշռության վիճակում ապահովում է դետալիզացված հավասարակշռության սկզբունքը, ըստ որի, հավասարակշռության վիճակում $\Gamma, \Gamma_1 \rightarrow \Gamma', \Gamma'_1$ բախումներով անցումների թիվը հավասար է $\Gamma'^T, \Gamma_1'^T \rightarrow \Gamma^T, \Gamma_1^T$ բախումներով անցումների թվին: Իսկապես, ներկայացնելով այս թվերը (1) տեսքով, կստանանք՝

$$\omega(\Gamma', \Gamma'_1 \mid \Gamma, \Gamma_1) f_0 f_{01} d\Gamma d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1 = \omega(\Gamma^T, \Gamma_1^T \mid \Gamma'^T, \Gamma_1'^T) f'_0 f'_{01} d\Gamma^T d\Gamma_1^T d\Gamma'^T d\Gamma_1'^T, \tag{4}$$

որտեղ f_0-ն Բոլցմանի հավասարակշիռ բաշխման ֆունկցիան է: Տարածական ինվերսիայի ժամանակ փուլային տարածության ծավալի էլեմենտը չի փոխվում, հետևաբար (4)-ում կարող ենք ազատվել այդ անդամներից: $t \rightarrow -t$ անցման փոփոխման ժամանակ էներգիան պահպանվում է՝ $\varepsilon(\Gamma) = \varepsilon(\Gamma^T)$: Քանի որ հավասարակշիռ բաշխման ֆունկցիան կախված է միայն էներգիայից՝

$$f_0(\Gamma) = const \cdot e^{-\varepsilon(\Gamma)/T}, \tag{5}$$

որտեղ T-ն ջերմաստիճանն է, ապա $f_0(\Gamma) = f_0(\Gamma^T)$: Էներգիայի պահպանման $\varepsilon + \varepsilon_1 = \varepsilon' + \varepsilon'_1$ օրենքից հետևում է, որ

$$f_0 f_{01} = f'_0 f'_{01}, \tag{6}$$

և հետևաբար (4)-ից ստացվում է (3)-ը:

Ժամանակային ինվերսիայից բացի կատարենք նաև տարածական ինվերսիա: Եթե մոլեկուլը օժտված չէ բավականաչափ սիմետրիայով, ապա տարածական ինվերսիայի ժամանակ այն կանցնի ստերեոիզոմերի: Հակառակ դեպքում այն կմնա նույնը:

Γ^{TP}-ով նշանակենք Γ-ի՝ տարածական և ժամանակային ինվերսիայի ենթարկվելուց փոփոխությունը: Տարածական ինվերսիան փոխում է բևեռային վեկտորների նշանը, և թողնում անփոփոխ աքսիալներինը: Հետևաբար, եթե $\Gamma = (\boldsymbol{p}, \boldsymbol{M})$, ապա $\Gamma^{TP} = (\boldsymbol{p}, -\boldsymbol{M})$: Այս դեպքում ևս՝

$$\omega(\Gamma', \Gamma'_1 \mid \Gamma, \Gamma_1) = \omega(\Gamma^{TP}, \Gamma_1^{TP} \mid \Gamma'^{TP}, \Gamma_1'^{TP}) : \tag{7}$$

Դիտարկենք ω-ի ևս մեկ հատկություն, որը քվանտամեխանիկական է և կապված է դիսկրետ էներգիական անցումներով: Ինչպես հայտնի է, տարբեր բախման պրոցեսների հավանականությունների ամպլիտուդները կազմում են ունիտ $\hat{S}$ մատրիցը՝

$$\hat{S}^{+}\hat{S} = 1,$$

կամ մատրիցական տեսքով՝

$$\sum_n S^{+}_{in} S_{nk} = \sum_n S^{*}_{ni} S_{nk} = \delta_{ik} :$$

Մասնավոր դեպքում, եթե i=k՝

$$\sum_n \mid S_{ni} \mid^2 = 1 : \tag{8}$$

$\mid S_{ni} \mid^2$-ն իրենից ներկայացնում է $i \to n$ անցման ժամանակ հարվածի հավանականությունը: Հաշվի առնելով, $\hat{S}$ մատրիցի ունիտարությունը, նույն ձև կստանանք՝

$$\sum_n \mid S_{in} \mid^2 = 1 : \tag{9}$$

Իրար հավասարեցնելով (8) և (9) արտահայտությունները և արտաքսելով i=n անդամը երկու գումարից էլ, կստանանք՝

$$\sum_n \mid S_{in} \mid^2 = \sum_n \mid S_{ni} \mid^2,$$

որն էլ ω-ի տերմիններով կլինի

$$\int \omega(\Gamma', \Gamma'_1 \mid \Gamma, \Gamma_1) d\Gamma' d\Gamma'_1 = \int \omega(\Gamma, \Gamma_1 \mid \Gamma', \Gamma'_1) d\Gamma' d\Gamma'_1 : \tag{10}$$

3 ԲՈԼՑՄԱՆԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄԸ

Եթե մասնիկների բախումներն անտեսենք, ապա մոլեկուլներից յուրաքանչյուրը կարելի է համարել փակ համակարգ, և ըստ Լիուվիլի թեորեմի([2]) բաշխման ֆունկցիայի համար կունենանք՝

$$\frac{df}{dt} = 0 : \tag{11}$$

Արտաքին դաշտերի բացակայության դեպքում, ազատ շարժվող մոլեկուլի համար Γ-ն պահպանվում է և փոխվում է միայն դրա r կոորդինատը, և այդ արդյունքում՝

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}\boldsymbol{\nabla} f : \tag{12}$$

Բախումները խախտում են հավասարակշռության (11) պայմանը, և դրա փոխարեն մտցվում է

$$\frac{df}{dt} = \mathrm{St}f \tag{13}$$

տեսքը, որտեղ $\mathrm{St}f$-ն բաշխման ֆունկցիայի փոփոխման արագությունն է՝ կախված բախումներից: Միավորելով (12) և (13) հավասարումները, կստանանք՝

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\boldsymbol{v}\boldsymbol{\nabla} f + \mathrm{St}f, \tag{14}$$

որից հետագայում ստացվող $dVd\Gamma(\boldsymbol{v}\boldsymbol{\nabla} f)$ անդամը փուլային տարածությունում մասնիկների թվի նվազումն է՝ պայմանավորված դրանց ազատ շարժմամբ:

Երկու մոլեկուլների բախման ժամանակ նրանց Γ-ների արժեքները փոխվում են: Այդ պատճառով մոլեկուլի կրած կամայական բախում նրան դուրս է բերում համապատասխան $d\Gamma$ ինտերվալից: Այդպիսի բախումները կոչվում են «հեռացման» պատահարներ: $\Gamma, \Gamma_1 \rightarrow \Gamma', \Gamma_1'$ անցումներով պայմանավորված բախումների լրիվ թիվը միավոր ժամանակում, ծավալի dV էլեմենտում՝ տրված Γ-ի դեպքում, հավասար է

$$dVd\Gamma \int \omega(\Gamma', \Gamma_1' \mid \Gamma, \Gamma_1) f f_1 d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1' :$$

Պատահում են նաև այնպիսի բախումներ, որոնց դեպքում դիտվում է «հեռացման» պատահարների հակառակ պատկերը: Այդպիսի բախումները կոչվում են «գալու» պատահարներ: $\Gamma', \Gamma_1' \rightarrow \Gamma, \Gamma_1$ անցումներով պայմանավորված բախումների լրիվ թիվը միավոր ժամանակում, ծավալի dV էլեմենտում՝ տրված Γ-ի դեպքում, հավասար է

$$dVd\Gamma \int \omega'(\Gamma, \Gamma_1 \mid \Gamma', \Gamma_1') f' f_1' d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1' :$$

Բախումների ինտեգրալի համար կստանանք՝

$$\mathrm{St}f = \int (\omega' f' f_1' - \omega f f_1) d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1' : \tag{15}$$

Հաշվի առնելով ենթաինտեգրալային անդամներից f-ի և f_1-ի Γ-ից կախված չլինելը և (10)-ը, կստանանք՝

$$\mathrm{St}f = \int \omega' (f' f_1' - f f_1) d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1' : \tag{16}$$

Իմի բերելով ստացված հավասարումները, ձևակերպենք Բոլցմանի հավասարումը.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}\boldsymbol{\nabla} f = \int \omega' (f' f_1' - f f_1) d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1' : \tag{17}$$

Այս ձևակերպումն առաջին անգամ տվել է կինետիկական տեսության հիմնադիր Լյուդվիգ Բոլցմանի կողմից՝ 1872 թ.-ին:

4 ԲՈԼՑՄԱՆԻ H-ԹԵՈՐԵՄԸ

Ազատ թողնված գազը, որպես մակրոսկոպական փակ համակարգ, ձգտում է հավասարակշռության վիճակի: Հետևաբար, անհավասարակշիռ բաշխման ֆունկցիայի էվոլյուցիան պետք է ուղեկցվի էնտրոպիայի մեծացմամբ: Ինչպես հայտնի է([2]), անհավասարակշիռ մակրոսկոպական վիճակում գտնվող իդեալական գազի էնտրոպիան տրվում է

$$S = \int f ln \frac{e}{f} dV d\Gamma \tag{18}$$

տեսքով: Դիֆերենցելով (18)-ը, կստանանք՝

$$\frac{dS}{dt} = \int \frac{\partial}{\partial t} \left(f ln \frac{e}{f} \right) dV d\Gamma = - \int ln f \frac{\partial f}{\partial t} dV d\Gamma : \tag{19}$$

Գազում հավասարակշռություն հաստատվում է մոլեկուլների բախումների արդյունքում, ապա էնտրոպիայի աճը պետք է կախված լինի բաշխման ֆունկցիայի՝ ըստ բախումների փոփոխությունը նկարագրող անդամից: U($\mathbf{r}$) արտաքին դաշտի առկայությամբ (14)-ն ընդունում է

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\boldsymbol{v} \boldsymbol{\nabla} f - \boldsymbol{F} \frac{\partial f}{\partial p} + \mathrm{St} f \tag{20}$$

տեսքը, որի աջ կողմի առաջին 2 անդամով էլ պայմանավորված է էնտրոպիայի վերոնշյալ փոփոխությունը:

Դրանց ներդրումը էնտրոպիայի փոփոխությունում կլինի

$$- \int ln f \left[-\boldsymbol{v} \frac{\partial f}{\partial r} - \boldsymbol{F} \frac{\partial f}{\partial p} \right] dV d\Gamma = \int \left[\boldsymbol{v} \frac{\partial}{\partial r} + \boldsymbol{F} \frac{\partial}{\partial p} \right] \left(f ln \frac{e}{f} \right) dV d\Gamma : \tag{21}$$

(21)-ում 1-ին անդամը dV-ով ինտեգրելիս ըստ Գաուսի թեորեմի հավասարվում է 0, քանի որ f-ը 0 է ինտեգրման եզրերում: Նույն պատճառով նաև 0 կդառնա 2-րդ անդամը՝ ըստ d^3p-ի ինտեգրելիս իմպուլսի անվերջ արժեքների պատճառով:

Պարզեցված տեսքով, (19)-ը կստանա

$$\frac{dS}{dt} = - \int ln f \cdot \mathrm{St} f d\Gamma dV \tag{22}$$

տեսքը:

Ներմուծենք հաշվման նոր մեխանիզմ: Դիցուք $\varphi(\Gamma)$-ն որևէ ֆունկցիա է Γ-ից, և փորձենք հաշվել

$$\int \varphi(\Gamma) \mathrm{St} f d\Gamma \tag{23}$$

ինտեգրալի արժեքը: Ներկայացնելով բախման ինտեգրալը (15) տեսքով, կստանանք

$$\int \varphi(\Gamma)\mathrm{St}fd\Gamma = \int \varphi\omega(\Gamma,\Gamma_1 \mid \Gamma',\Gamma_1')f'f_1'd^4\Gamma - \int \varphi\omega(\Gamma',\Gamma_1' \mid \Gamma,\Gamma_1)ff_1d^4\Gamma, \tag{24}$$

որտեղ կատարվել է $d^4\Gamma \equiv d\Gamma d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1'$ նշանակումը: Քանի որ ինտեգրումը կատարվում է ըստ բոլոր Γ փոփոխականների, ապա կարելի է կատարել դրանց միջև կամայական տեղափոխություն: Սկզբից կատարելով $\Gamma,\Gamma_1 \to \Gamma',\Gamma_1'$ փոխարինում, (24)-ում ստանում ենք

$$\int \varphi(\Gamma)\mathrm{St}fd\Gamma = \int (\varphi-\varphi')\omega(\Gamma,\Gamma_1 \mid \Gamma',\Gamma_1')f'f_1'd^4\Gamma : \tag{25}$$

Այժմ (25)-ում կրկին կատարելով $\Gamma,\Gamma' \to \Gamma_1,\Gamma_1'$ փոխարինումը և վերցնելով այդ ինտեգրալների կիսագումարը, կստանանք՝

$$\int \varphi(\Gamma)\mathrm{St}fd\Gamma = \frac{1}{2}\int (\varphi+\varphi_1-\varphi'-\varphi_1')\omega'f'f_1'd^4\Gamma, \tag{26}$$

որի մասնավոր դեպք կլինի($\varphi = 1$)

$$\int \mathrm{St}fd\Gamma = 0 \tag{27}$$

ինտեգրալը: (27)-ում տեղադրելով (16) առնչությունը, կստանանք՝

$$\int \mathrm{St}fd\Gamma = \int \omega'(f'f_1' - ff_1)d^4\Gamma = 0 : \tag{28}$$

(22)-ում կիրառելով (26)-ը, ստանում ենք

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{2}\int \omega'f'f_1'ln\frac{f'f_1'}{ff_1}d^4\Gamma dV = \frac{1}{2}\int \omega'f'f_1'xlnxd^4\Gamma dV, \tag{29}$$

հավասարումը, որում (23) առնչությունում $\varphi(\Gamma)$ ֆունկցիան lnf-ն է, և կատարված է $x \equiv \frac{f'f_1'}{ff_1}$ նշանակումը: (29)-ից հանելով (28)-ի կեսը(անդամի արժեքը 0 է), կստանանք՝

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{2}\int \omega'f'f_1'\left(xlnx - x + 1\right)d^4\Gamma dV : \tag{30}$$

(30)-ի փակագծով անդամը միշտ ոչ բացասակ է՝ x>0 դեպքում և հավասարվում է 0-ի միայն x=1 արժեքում, որն էլ համապատասխանում է հավասարակշռության վիճակին: Վերջին գաղափարն էլ մաթեմատիկական տեսքով գրված կլինի

$$\frac{dS}{dt} \geq 0, \tag{31}$$

որն էլ հենց էնտրոպիայի աճման օրենքն է:

Գրականություն

[1] E.M. LIFSHITZ, L.P. PITAEVSKI, Physical Kinetics, Volume 10 in Course of Theoretical Physics, 1981

[2] L.D. LANDAU, E.M. LIFSHITZ, Statistical Physics, Volume 5 in Course of Theoretical Physics, 1980