

Градиент температур и термодинамические основы симуляции

Учебная демонстрация по статистической физике

Содержание

1	Первый закон термодинамики	2
2	Энтропия и её изменение	2
2.1	Неравновесные процессы и метастабильность	2
3	Градиент температур и диффузия	3
3.1	Связь СДУ и УФП	3
3.2	Термодиффузионный дрейф	3
4	Практическое использование в симуляции	4

1 Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики описывает энергетический баланс между системой и её окружением:

$$dQ = dA + dU, \quad (1)$$

где dQ — элементарное количество теплоты, dA — работа внешних сил, а dU — изменение внутренней энергии системы. Записывая среднее значение гамильтониана $H(z; a)$ по распределению $w(z; a)$, получаем внутреннюю энергию

$$U(a) = \langle H \rangle = \int H(z; a) w(z; a) dz. \quad (2)$$

Работа появляется только при изменении внешних параметров a_i :

$$dA = \sum_i \langle B_i \rangle da_i, \quad B_i = \frac{\partial H}{\partial a_i}, \quad (3)$$

а передача энергии без изменения a_i интерпретируется как теплообмен

$$dQ = \int H(z; a) \delta w(z; a) dz. \quad (4)$$

В численной модели эти формулы задают эволюцию энергии частиц и взаимодействия с “тёплыми” или “холодными” стенками. Пересчёт скоростей после столкновений обеспечивает реализацию требований первого закона на каждом шаге интегрирования.

2 Энтропия и её изменение

Дифференциал энтропии равновесной системы определяется соотношением Клаузиуса:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (5)$$

Энтропия является функцией состояния, что позволяет использовать статистическое определение

$$S = -k_B \int w(z; a) \ln w(z; a) dz + S_0. \quad (6)$$

Второй закон термодинамики утверждает, что

$$dS \geq \frac{dQ}{T}, \quad (7)$$

и равенство достигается только в квазистатических процессах. В симуляции это отражается в различии между медленным и быстрым изменением условий на границе. Например, резкое сжатие приводит к более высокому нагреву газа и большему увеличению энтропии, чем медленное.

2.1 Неравновесные процессы и метастабильность

Рассмотрим два теплоизолированных сосуда с поршнями. В одном поршень опускается медленно (почти квазистатически), в другом — быстро. После установления равновесия поршень, опущенный резко, остановится выше: газ там получил больше кинетической

энергии. На микроскопическом уровне поршень “сметает” молекулы при движении вниз, ускоряя их сильнее, чем замедляется при обратном ходе, когда сталкивается с меньшим числом частиц.

В живых тканях и сложных материалах нередко встречаются метастабильные состояния — локальные минимумы свободной энергии. Быстрое охлаждение “замораживает” их, почти не изменяя энтропию, тогда как медленное охлаждение позволяет системе перейти в более упорядоченное стабильное состояние с меньшей энтропией. Этот эффект важен при хранении биологических образцов и формировании структур в материалах.

3 Градиент температур и диффузия

В зазоре между стенками симуляции устанавливается градиент температур: одна стенка поддерживается тёплой, другая — холодной. Статистическое описание переноса частиц в такой среде удобно вести с помощью стохастических дифференциальных уравнений (СДУ) и уравнения Фоккера–Планка (УФП).

3.1 Связь СДУ и УФП

Одномерное СДУ общего вида

$$dx = a(x) dt + b(x) \circ dW_t \quad (8)$$

соответствует УФП для плотности вероятности $w(x, t)$:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} [K_1(x)w] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [K_2(x)w], \quad (9)$$

где коэффициенты дрейфа и диффузии в интерпретации Стратоновича выражаются через $a(x)$ и $b(x)$:

$$K_1(x) = -a(x) + D b(x)b'(x), \quad K_2(x) = 2D b(x)^2. \quad (10)$$

Поправка $D b(x)b'(x)$ отвечает за направленный перенос в среде с неоднородной “силой шума”. В интерпретации Ито она отсутствует, что корректно лишь при постоянном $b(x)$.

3.2 Термодиффузионный дрейф

Температурный градиент делает движение частиц асимметричным: в более тёплой области средняя скорость молекул больше, и диффузия идёт быстрее. Облако примеси смещается в сторону нагретой части пространства. Этот эффект наблюдается, например, для ароматических молекул: сначала запах ощущается на тёплой стороне.

Стационарное решение УФП при нулевом потоке выражается через коэффициенты СДУ:

$$w_{\text{st}}(x) = \frac{C}{b(x)} \exp \left[-\frac{1}{D} \int^x \frac{a(x')}{b(x')^2} dx' \right]. \quad (11)$$

Профиль $w_{\text{st}}(x)$ показывает, как температурный градиент формирует устойчивое распределение плотности газа в симуляции.

4 Практическое использование в симуляции

- Значения температур стенок определяют аппроксимацию коэффициентов $a(x)$ и $b(x)$, а значит, и стационарное распределение.
- При изменении температур важно соблюдать энергетический баланс, чтобы корректно моделировать обмен теплом согласно первому закону.
- Контроль метастабильных состояний позволяет исследовать влияние скорости охлаждения на структуру и энтропию системы.