

STATISTIČKA FIZIKA



Unapređenje nastave iz fizike, podržano od strane
Ministarstva prosvete nauke i tehnološkog razvoja
kroz projekat **ETFizika**

Uvod

- Statistička fizika je fizička disciplina koja proučava sisteme sa velikim brojem čestica.
- Objekat proučavanja su: gasovi, tečnosti, plazma, poluprovodnici, metali, EM zračenje, razni makroskopski objekti i pojave koje uključuju veliki broj elemenata sistema.
- Dve etape razvoja statističke fizike:
 1. Razvoj **ravnotežne statističke teorije** - molekularne teorije gasova ravnotežnog stanja.
 2. Razvoj **neravnotežne statističke fizike**, odnosno kinetičke teorije retkih gasova.

1. Ravnotežna statistička fizika

- Funkcija raspodele, a time i srednje vrednosti makroskopskih (merljivih) fizičkih veličina, ne zavise od vremena.
- Primena ravnotežne statističke teorije je ograničena, ali je polazna osnova za rešenja neravnotežnih stanja sistema.

Ključni rezultati:

- Klauzijus (1857): Molekularna teorija gasova prema kojoj toplota predstavlja kinetičku energiju haotičnog kretanja molekula.
- Maksvel (1859): Funkcija raspodele molekula gasa po brzinama.

- Bolcman: Izvođenje funkcije raspodele molekula gasa u spoljašnjem polju i definisanje smisla entropije sa stanovišta određivanja statističkog stanja sistema čestica.
- Gibs (1902): Primena principa statističke fizike na sve sisteme mnoštva (a ne kao do tada samo na gasove). Postalo je moguće na najopštiji način povezati statističku fiziku sa termodinamikom, i time zaokružiti sve što je fenomenološki pristup dao u molekularnoj kinetici.
- Plank (1900): Teorijom toplotnog zračenja postavlja načela kvantne mehanike i oslanjajući se na pojam fotona kao kvantne čestice, uspešno objašnjava svojstva zračenja koja su dobijena eksperimentom.

- Boze i Ajnštajn (1924): Kvantna statistiku fotonskog gasa (*bozona*).
- Fermi i Dirak (1926): Kvantna statistika kojom se opisuju elektroni (*fermioni*).

2. Neravnotežna statistička fizika

- Bolcman (1866): Začetnik neravnotežne statističke teorije.
 - Fundamentalni doprinos: Kinetička jednačina Bolcmana, kojom su se mogla opisati neravnotežna stanja gasa.
 - Polazeći od ove jednačine (1872.) izvodi **H (heat) teoremu**, koja daje statističko objašnjenje drugog zakona termodinamike → *u procesu vremenske evolucije zatvorenih sistema entropija ne može da opada.*

→ H teoremom pokazano je da je uspostavljanje TDR nepovratni proces, za razliku od procesa koji opisuju kretanje pojedinih čestica.

→ Teorema je dokazana 1946.

- Ajnštajn (1916): Uvodi pojam spontane i stimulisane emisije. Pokazuje da je raspodela pobuđenih atoma u skladu sa Boltzmannovom raspodelom, a za EM zračenje (fluktuacije EM polja) Plankovu funkciju raspodele za ravnotežno stanje. Neravnotežno stanje opisano je jednačinom kinetičkog balansa (tzv. Ajnštajnovom jednačinom).

Kinetičke jednačine Bolcmana i Ajnštajna bile su definisane za proste sisteme retkih gasova, a dobijene su na osnovu niza intuitivnih pretpostavki.

- Nova etapa u razvoju kinetičke teorije izazvana je razvojem nuklearne fizike, fizike plazme i fizičke elektronike.

Osnovni doprinos dali su radovi: **B**ogoljubova, **B**orna, **G**rina, **K**irkvuda i Ivona (**Y**von), koji se kao analogon Liuvilovoj jednačini, formirali sistem integro-diferencijalnih jednačina, tzv. lanac **BBGKY**. Poseban značaj ima rad Bogoljubova (1946.) kojim je pokazan postupak dobijanja kinetičke jednačine iz ovog lanca.

- Polazeći od jednačina koje opisuju stanje pojedinih čestica, a za koje važi princip inverzije vremena, može se izvesti Bolcmanova jednačina kojom se opisuju nepovratni procesi. Kroz ovaj formalizam definisani su i uslovi pri kojima važe već postojeće kinetičke jednačine:

- jednačina Boltzmana za redak gas,
- jednačina Landaua za sistem naelektrisanih čestica,
- jednačina Vlasova ili Balesku-Lenarda za sistem naelektrisanih čestica i EM polja.

Zahvaljujući ovim rezultatima kinetička teorija postaje jedna od osnovnih oblasti statističke fizike.

- Početkom šezdesetih godina naglo raste interesovanje za primenu kinetičke teorije u fizici gasova i plazme, a zatim i u fizici čvrstog tela.

Klimontovič (1975.): Primenom kinetičke teorije fluktuacija daje temelje kinetičkoj teoriji EM procesa, kojom je omogućena analiza uticaja kolektivnih efekata, posebno onih

koji traju duže od procesa izazvanih neposrednim procesom sudara.

Klimontovič (1995.): Sistematski prikaz savremene statističke teorije **otvorenih sistema** (razmenjuju sa okolnom sredinom materiju, energiju i informaciju).

Pored procesa degradacije javljaju se i procesi samoorganizacije, a kao njihov rezultat i još složenije i još savršenije strukture, kao što su turbulentna kretanja, koji se sada mogu opisati kinetičkim modelom.

- Nove teorije statističke fizike imaju kvalitet koji može da im obezbedi primenu u mnogim drugim naučnim oblastima:
 - teoriji nastanka života i biofizičkim naukama,

- problemu optimizacije bežičnih telekomunikacionih mreža,
- teoriji frakcionog braunovskog kretanja koje se primenjuje u berzanskom i finansijskom poslovanju, itd.

KLASIČNA STATISTIČKA FIZIKA

1. MIKROSKOPSKI MODEL OPISIVANJA STANJA KLASIČNIH SISTEMA

Čime se bavi statistička fizika i šta je njen cilj?

- Statistička fizika bavi se problemom mnoštva i predmet njenog interesovanja su sistemi, odnosno tela, koja se sastoje od velikog broja čestica reda Avogadrovog broja $N_a \sim 10^{23}$.
- Cilj je da uspostavi vezu između mikro- i makro-sveta, tako što će omogućiti opisivanje ponašanja makroskopskih merljivih veličina sistema u funkciji od ponašanja čestica sistema i definiše statističke zakone koji upravljaju procesima u tako složenim sistemima.
- Sistemi mnoštva čestica koji se razmatraju mogu biti:
 - atomi i molekuli u gasu,

- joni i elektroni u plazmi,
- elektroni ili šupljine u poluprovodnicima,
- atomi ili joni u kristalnoj rešetci,
- neutroni, protoni i druge kvantne čestice u nuklearnim reaktorima ili medicinskim uređajima
- fotoni u optičkim i optoelektronskim sistemima.

Stanje čestice

Pretpostavke:

- Sistem koji posmatramo sastoji se od velikog broja čestica reda $N = N_a \sim 10^{23}$.
- Sistem čine bestrukturane čestice, čije se kretanje može opisati zakonima klasične mehanike. Pojam bestrukturnih čestica znači da su sve čestice iste i da su sfernog oblika.

- Postoji samo translatorno kretanje.
- Stanje čestice je određeno poznavanjem vektora položaja $\mathbf{r}(t)$ i vektora impulsa $\mathbf{p}(t)$. Kako su oba ova vektora određena svojim komponentama, to je za poznavanje stanja čestice neophodno znati **šest podataka**. Ovi podaci predstavljaju uopštene (generalisane) koordinate vektora stanja čestice \mathbf{x} :

$$\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \mathbf{p}) = (x, y, z, p_x, p_y, p_z)$$

Jednačine kojima su određene ove koordinate su jednačina kretanja i drugi Newton-ov zakon:

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} \quad \text{i} \quad \mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = \frac{d\mathbf{p}}{dt}. \quad (1)$$

- Uobičajeno se kretanje čestica opisuje Hamiltonovim jednačinama.

Hamiltonova funkcija ili Hamiltonijan, za sisteme kod kojih nema disipacije energije, predstavlja totalnu energiju sistema, i za sistem od N čestica glasi:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right) + \sum_{1 \leq i < j \leq N, (i \neq j)} \Phi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \sum_{i=1}^N U_0(\mathbf{r}_i) \quad (2)$$

Prvi član predstavlja **kinetičku energiju čestica**, drugi njihovu **potencijalnu energiju interakcije**, a treći **potencijalnu energiju usled dejstva spoljašnjeg potencijalnog polja**.

- Polazeći od izraza za Hamiltonijan sistema moguće je odrediti Hamiltonove jednačine, tj. jednačinu kretanja:

$$\nabla_{\mathbf{p}_i} H = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad (3)$$

i drugi Njutnov zakon:

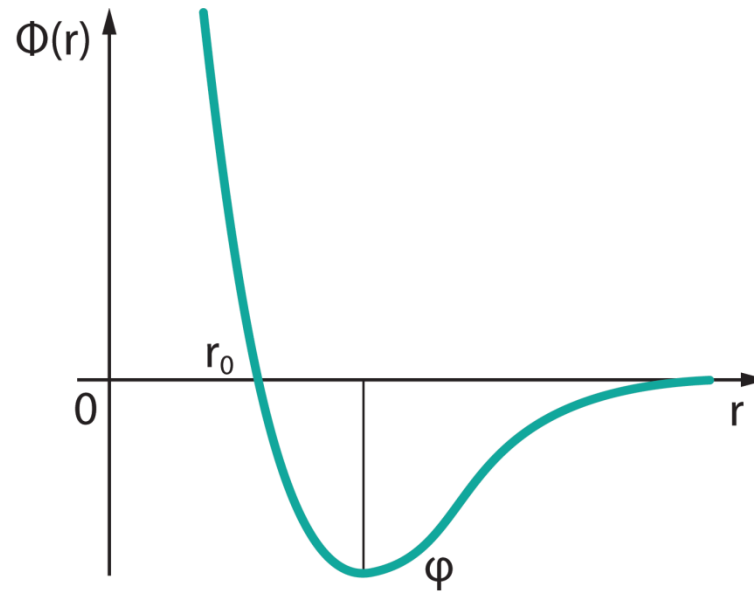
$$-\nabla_{\mathbf{r}_i} \hat{H} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{r}_i), \quad (4)$$

Potencijalna energija interakcije između čestica

- Zavisí od tipa čestica koje se nalaze u sistemu.
- Za sistem molekula može se odrediti primenom kvantne mehanike (u najopštijem slučaju kao potencijal Lenard Džonsona):

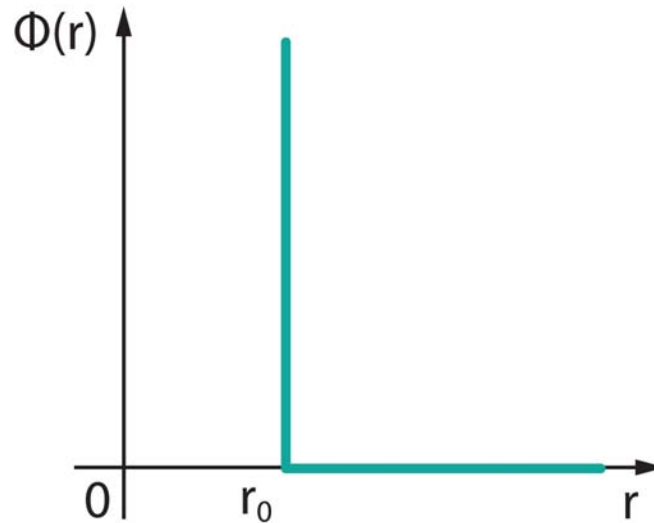
$$\Phi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \Phi(r) = 4\varphi \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

Veličina φ predstavlja minimum ove funkcije, a r_0 njenu nulu.



- U slučaju idealnog gasa potencijalnu energiju je moguće prikazati tzv. potencijalom krutih sfera (interakcija između čestica se odvija putem elastičnih sudara):

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty, & 0 \leq r \leq r_0 \\ 0, & r_0 < r < \infty \end{cases}$$



- Kod sistema naelektrisanih čestica potencijalna energija interakcije između čestica data je Kulonovom relacijom:

$$\Phi(r) = \frac{q^2}{4\pi\epsilon r},$$

gde je q naelektrisanje čestica koje interaguju, a r rastojanje između njih.

Mikro stanje sistema

- Mikro stanje sistema X predstavlja zapis koji sadrži podatke o stanju svake pojedine čestice u datom trenutku i opisuje evoluciju sistema u toku vremena.
- To je 6ND zapis koji zavisi od vremena t i početnih uslova svih čestica sistema X_0 .

$$X = \begin{pmatrix} \mathbf{x}_1(t) \\ \mathbf{x}_2(t) \\ \cdot \\ \mathbf{x}_i(t) \\ \cdot \\ \mathbf{x}_N(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_1(t), \mathbf{p}_1(t) \\ \mathbf{r}_2(t), \mathbf{p}_2(t) \\ \cdot \quad \cdot \\ \mathbf{r}_i(t), \mathbf{p}_i(t) \\ \cdot \quad \cdot \\ \mathbf{r}_N(t), \mathbf{p}_N(t) \end{pmatrix} = X(X_0, t_0, t)$$

- Za ovaj zapis neophodno je poznavati stanje pojedinih čestica, odnosno imati rešenje za ogroman sistem Hamiltonovih jednačina (3) i (4):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\mathbf{p}_i}{m} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \\ \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \end{array} \right. \quad (5)$$

$$H(\mathbf{X}) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right) + \sum_{1 \leq i < j \leq N, (i \neq j)} \Phi_{ij}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \sum_{i=1}^N U_0(\mathbf{r}_i)$$

- Rešavanje sistema zahteva početne uslove za sve koordinate i impulse svih čestica, što je praktično nemoguće saznati. Čak i ako bi rešavanje sistema jednačina bilo moguće, dobrobit od ovakvog brutalnog pristupa nije izvesna.

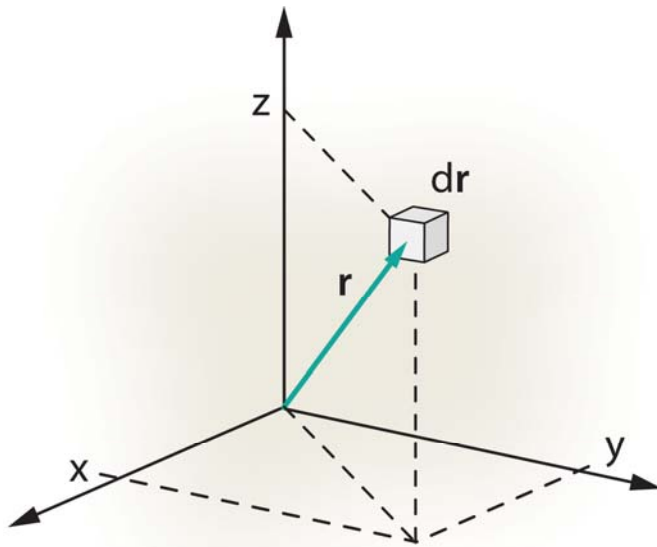
- Bolji pristup je manje precizan, ali je izvesniji, mnogo lakši i obezbeđuje da se stanje sistema poveže sa makroskopskim parametrima sistema. Ideja je da se odredi kolika je verovatnoću da se neko željeno mikro stanje sistema javi.

Fazni prostor

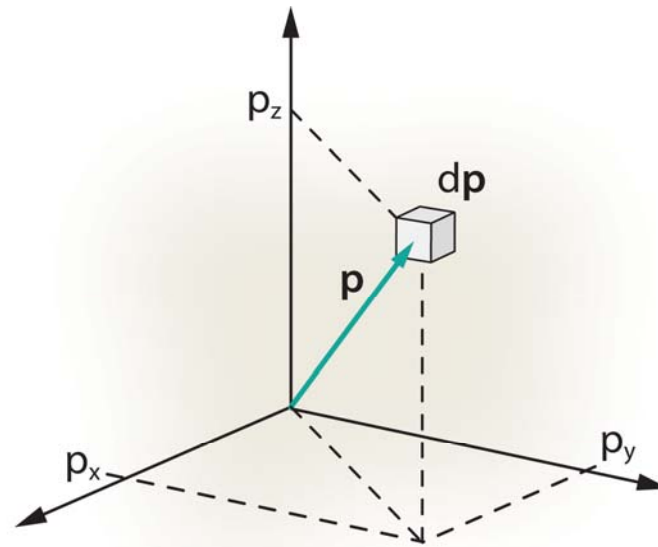
- Fazni prostor dinamičkog sistema je koordinantni sistem (prostor) koji čine sve promenljive sistema i u kome su zastupljena sva moguća stanja sistema.
- Stanje sistema je opisano jednim mogućim setom promenljivih (koordinata), tako da svakom mogućem stanju sistema odgovara jedna tačka u koordinatnom sistemu (prostoru).
- Za mehaničke sisteme, fazni prostor se obično sastoji od svih mogućih impulsa \mathbf{p}_i i vektora položaja \mathbf{r}_i .

μ -Fazni prostor

- Evoluciju sistema u vremenu možemo pratiti tako što ćemo mikro stanje sistema posmatrati istovremeno, ali u dva odvojena prostora:
 - Vrednosti vektora položaja svake od N čestica prikazaćemo u jednom, a vrednosti vektora impulsa u drugom 3D prostoru.
 - Svaka čestica ima svoju faznu tačku u oba ova prostora.
 - Ova dva prostora čine takozvani μ -fazni prostor.
- Mikro stanje sistema čestica prikazano je u svakom trenutku različitim rasporedom N faznih tačaka u oba 3D prostora. Evolucija tačaka može se tretirati kao da one čine **fazni fluid**, čije se ponašanje može opisati jednačinom Klimontoviča (a time i evolucija sistema posmatranih čestica).



Prostor položaja



Prostor impulsa

- U elementarnoj zapremini ovog prostora $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$, broj čestica koje imaju vektore položaja koji završavaju u elementarnoj zapremini $d\mathbf{r}$ i istovremeno vektore impulsa koji završavaju u elementarnoj zapremini $d\mathbf{p}$ je $dN(\mathbf{r},\mathbf{p},t)$.

- Gustina verovatnoće da se jedna čestica nađe na mestu određenim vektorom položaja \mathbf{r} i impulsom \mathbf{p} je sada:

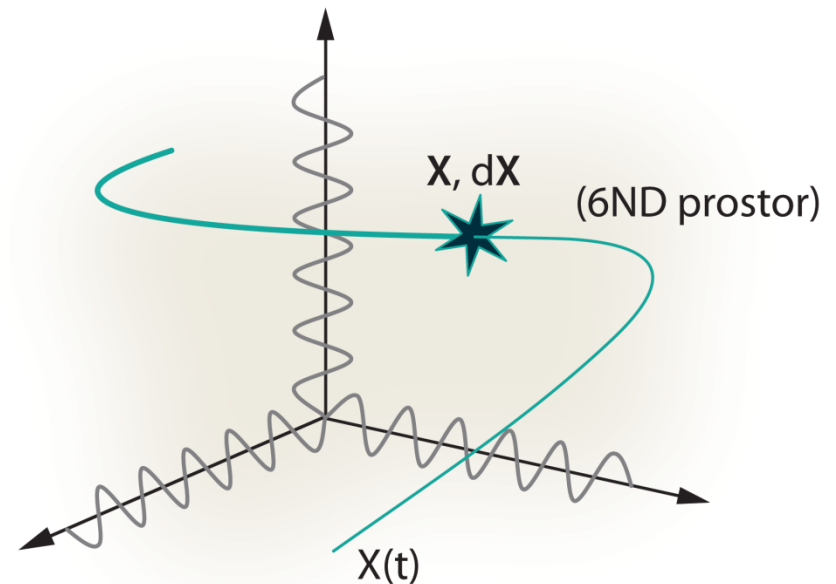
$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{dN(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{N},$$

gde je N ukupan broj čestica sistema.

Γ - fazni prostor

- Nedostatak μ -faznog prostora: potreban je ogroman broj faznih tačaka da bi pratili evoluciju stanja sistema.
- Moguće rešenje je uvođenje Γ -faznog prostora:
 - $6ND$ Euklidov prostor (svaka dimenzija odgovara jednoj komponenti impulsa ili koordinate položaja jedne čestice).
 - Mikro stanje sistema u datom trenutku prikazuje se jednom faznom tačkom.

- Promena bilo koje od koordinata bilo koje čestice sistema izaziva promenu mikro stanja, koja se prikazuje pomeranjem fazne tačke.
- Promena mikro stanja sa vremenom prikazana je krivom $X(t)$, odnosno tzv. **faznom trajektorijom** u 6ND prostoru.
- Ponašanje faznog fluida koji se dobija kao rezultat posmatranja većeg broja identičnih sistema opisuje se jednačinom Liuvila.



Makro stanje sistema

- Sistem mnoštva čestica poseduje svojstva koja se mogu meriti u makro svetu kroz razne fizičke veličine koje određuju njegovo makro stanje.
- Neka je A fizička veličina koju želimo da znamo za neki sistem mnoštva čestica. Njena trenutna vrednost predstavlja makro stanje sistema, a zavisi od mikro stanja $X(X_0, t_0, t)$ u datom trenutku:

$$A = A(X(X_0, t_0, t)), \quad (6)$$

gde su X_0, t_0 vrednosti za mikrostanje sistema u početnom trenutku.

- Kada bi bilo moguće da znamo X_0 mogli bi teorijski da odredimo posmatranu fizičku veličinu. Međutim to nije moguće.
- Jedino usrednjenjem po početnim uslovima (po ansamblu), možemo da odredimo srednju vrednost za posmatranu fizičku veličinu $\bar{A}|_x$.
- Trenutna vrednost A zavisi od pojedinog mikro stanja, svaka promena sa vremenom, bilo koje od $6N$ generalisanih koordinata sistema, daje novu vrednost za A u različitim trenucima vremena.
- Ukoliko se sistem nalazi u TDR (stanje kada se fizičke veličine ne menjaju sa vremenom) trebalo bi da srednja vrednost po vremenu $\bar{A}|_t$ i srednja vrednost po ansamblu $\bar{A}|_x$ budu jednake. Ova hipoteza zove se ***ergodička hipoteza***.

- Ukoliko srednja vrednost po ansamblu željene fizičke veličine odgovara merenoj veličini, model koji opisuje ponašanje čestica sistema je potvrđen i njegova primena opravdana.

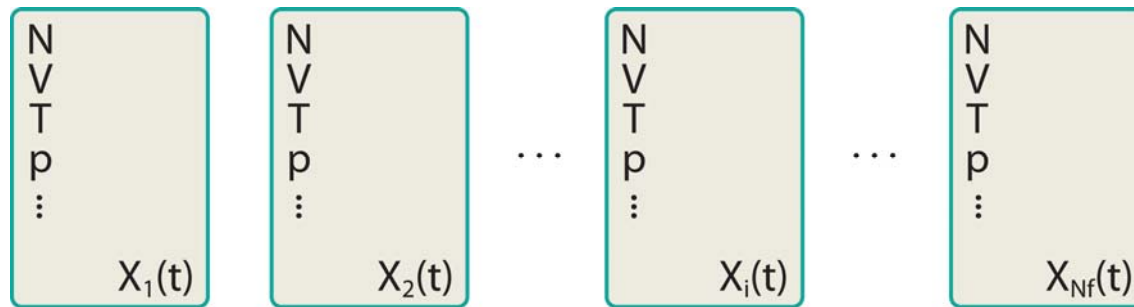
Srednje vrednosti fizičkih veličina

- Da bi se u statističkoj fizici odredila srednja vrednost neke fizičke veličine, potrebno je poznavati verovatnoću za pojavu mikro stanja koja se može odrediti na dva načina:
 1. Primenom vremenske evolucije posmatranog sistema: Verovatnoća sa kojom se sistem zadržava u datom trenutku t u željenom mikro stanju X , definiše se kao:

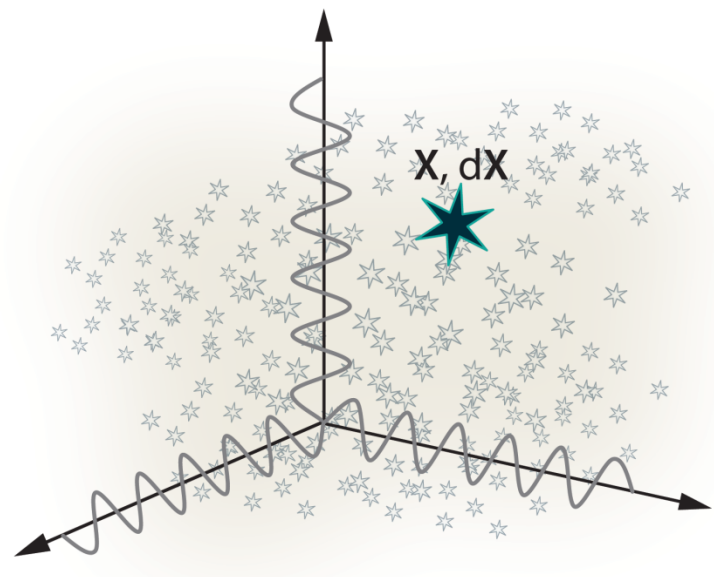
$$dP(t) = \frac{dt}{T}, \quad (7)$$

gde je dt interval vremena, za koje se sistem nalazi u elementarnoj zapremini dX oko željenog mikro stanja X , a T vremenski interval u kome se merenje vrši.

2. Definisanjem verovatnoće za pojavu željenog mikro stanja u ansamblu (Gibsov ansambl). Elemente ansambla čine sistemi koji se sastoje od istog tipa čestica i nalaze u istom makro stanju. To znači da su sve makroskopske merljive fizičke veličine tih sistema, kao što su recimo: broj čestica N , zapremina V , temperatura T , pritisak p , i ostale veličine stanja sistema iste u početnom trenutku. Međutim njihova mikro stanja $X(t)$ su različita.
- Na slici je prikazan Gibsov anasambl koji sadrži N_f sistema ($N_f \rightarrow \infty$), koji se nalaze u istom makro, a različitom mikro stanju:



- Kako su mikro stanja u kojima se sistemi nalaze različita, to je svaki član ansambla prikazan posebnom faznom tačkom u ovom prostoru, dok je ukupan broj faznih tačaka N_f .
- Fazne tačke se kreću nezavisno svaka za sebe po svojim trajektorijama formirajući **fazni fluid**
- Ukrštanje trajektorije nije moguće (budući da je ponašanje faznih tačaka



određeno istim dinamičkim jednačinama čija rešenja za različite početne uslove u svakom, ali istom trenutku, moraju biti različita).

- Verovatnoću za pojavu željenog mikro stanja X odredićemo tako što ćemo uočiti elementarnu zapreminu dX u Γ -faznom prostoru, u kome se nalazi dN_f faznih tačaka. Kako je ukupan broj faznih tačaka N_f ($N_f \rightarrow \infty$), to je tražena verovatnoća određena izrazom:

$$dP(X, t) = \frac{dN_f}{N_f}. \quad (8)$$

- Funkcija gustine verovatnoće sistema (N čestična funkcija raspodele) određena je izrazom:

$$f_N(\mathbf{X}, t) = \frac{dN_f}{N_f d\mathbf{X}}. \quad (9)$$

Uslov normiranja ove funkcije je:

$$\int f_N(\mathbf{X}, t) d\mathbf{X} = 1. \quad (10)$$

gde se integracija odvija po celom Γ -faznom prostoru.

- Srednju vrednost fizičke veličine A po ansamblu odredićemo kao količnik sume svih mogućih vrednosti ove veličine, za sve fazne tačke, i njihovog ukupnog broja N_f :

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^{N_f} A(\mathbf{X}_i)}{N_f},$$

gde smo \bar{A}_x označili sa \bar{A} ,

- Izračunavanje gornje sume uradićemo tako da ćemo oko tačke X , u elementarnoj zapremini dX odrediti ovu sumu kao proizvod zajedničke vrednosti fizičke veličine $A(X)$ i broja faznih tačaka u ovoj zapremini dN_f .

Zatim ćemo kompletnu sumu sračunati integracijom po svim mogućim vrednostima za fizičku veličinu, odnosno integracijom po celom Γ -faznom prostoru.

Sada je srednja vrednost fizičke veličine A , po ansamblu, određena izrazom:

$$\bar{A} = \frac{1}{N_f} \int A(X) dN_f(X) = \frac{1}{N_f} \int A(X) \frac{dN_f(X)}{dX} dX,$$

odnosno iskazano preko funkcije gustine verovatnoće mikro stanja:

$$\bar{A} = \int A(\mathbf{X}) f_N(\mathbf{X}) d\mathbf{X}. \quad (11)$$

- Da bi odredili srednju vrednost fizičke veličine A , neophodno je da znamo funkciju gustine verovatnoće $f_N(\mathbf{X})$, odnosno N čestičnu funkciju raspodele.

Liouvilova jednačina

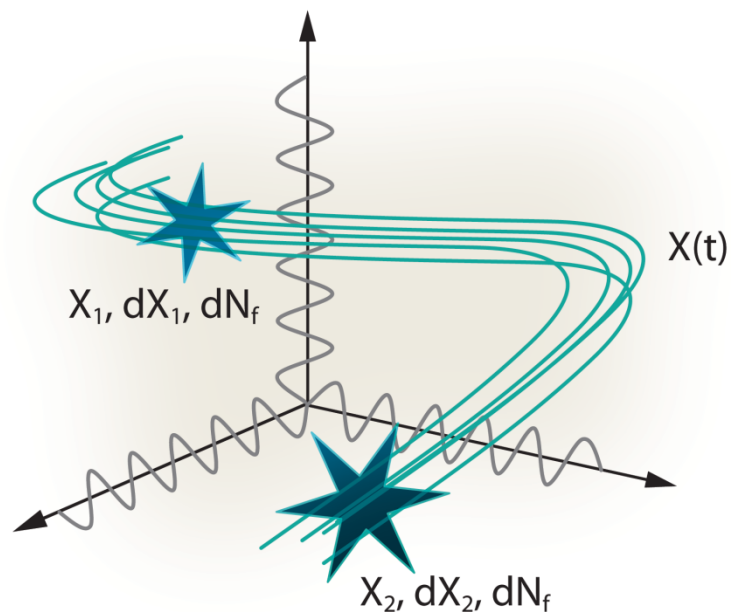
- Problem određivanja srednjih vrednosti fizičkih veličina sveo se na poznavanje N čestične funkcije raspodele $f_N(\mathbf{X}, t)$.
- Fazni fluid koji odgovara evolucionim trajektorijama faznih tačaka možemo da posmatramo kao običan fluid koji je nestišljiv, jer se zbog jedinstvenosti rešenja Njutnovih

jednačina ove trajektorije u jednom te istom trenutku ne mogu seći.

- Iz mehanike fluida poznato je da je kod nestišljivih fluida njihova gustina konstantna, odnosno da se ne menja se sa vremenom. Kako funkcija gustine verovatnoće po svojoj prirodi predstavlja gustinu faznog fluida, važi da je:

$$\frac{df_N(X, t)}{dt} = 0, \quad (12)$$

što je poznato kao ***Liuvilova jednačina***.



Prikaz faznih trajektorija

- Napisaćemo Liuvilovu jednačinu u razvijenoj formi za 6ND Euklidov prostor. Sve operacije iz teorije polja koje se mogu primeniti u 3D prostoru mogu se definisati i u ovom prostoru.
- Element zapremine u Euklidovom prostoru je:

$$dX = \prod_{i=1}^N dx_i, \quad (13)$$

gde je $dx_i = dr_i dp_i$ element zapremine u 6D μ -prostoru.

- Totalni diferencijal u 3D prostoru predstavlja operaciju:

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \frac{d\mathbf{p}}{dt} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}},$$

odnosno:

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}, \quad (14)$$

jer se može uzeti da je: $\mathbf{v} = d\mathbf{r} / dt$ brzina čestice i $\mathbf{F} = d\mathbf{p} / dt$ sila koja deluje na česticu. Ovde je:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \nabla \mathbf{r} = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z},$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} = \nabla \mathbf{p} = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial p_x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial p_y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial p_z}. \quad (15)$$

- U 6ND prostoru operator totalnog diferencijala izgledaće:

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\mathbf{v}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \mathbf{F}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right). \quad (16)$$

Koristeći Hamiltonove jednačine (3) i (4):

$$\mathbf{v}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad \mathbf{F}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i}$$

operator totalnog diferencijala postaje:

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right). \quad (17)$$

- Liuvilova jednačina u razvijenoj formi može se sada napisati kao:

$$\frac{df_N}{dt} = \frac{\partial f_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_i} \right) = 0. \quad (18)$$

- Liuvilova jednačina predstavlja jednačinu stanja fluida u Γ - faznom prostoru, i govori o tome da se duž pojedine fazne trajektorije N čestična funkcija ne menja sa vremenom.
- Slično kao i rešavanje sistema Hamiltonovih jednačina, rešavanje Liuvilove jednačina je bespredmetan i praktično nerešiv problem.

- Međutim, sama jednačina ima značaj u slučaju ravnotežnog stanja sistema i može se relativno lako odrediti.
- Liouvilleova jednačina omogućava da se izvede funkcija gustine verovatnoće jedne čestice $f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$.

Liuvilova teorema

- Polazeći od toga da je fazni fluid nestišljiv, pokazaćemo da je zapremina koji zauzima određen broj faznih tačaka konstantna u vremenu.
- Uočimo u nekom trenutku u Γ -faznom prostoru mikro stanje X_1 , i neka se u elementarno maloj zapremini dX_1 nalazi dN_f faznih tačaka. Zapremina koje ovih dN_f istih faznih tačaka zahvataju u okolini novog mikro stanja je dX_2 .
- Iz definicije $f_N(X, t)$ proističe sledeća relacija:

$$dN_f = N_f f_N(X_1)dX_1 = N_f f_N(X_2)dX_2$$

odnosno dobijamo da je: $dX_1 = dX_2$.

→ elementarna zapremina koju zauzima određen broj faznih tačaka, može da promeni samo formu ali ne i vrednost!
Ako ove promene elementarne zapremine shvatimo kao proces transformacije jednog sistema u drugi, sledi da će Jakobijan transformacije imati vrednost jedan, odnosno kako je:

$$dX_1 = |J| dX_2, \text{ to dobijamo da je } |J| = 1. \quad (19)$$

- Ovaj rezultat naziva se ***Liuvilova teorema***.

Funkcija raspodele fizičkih veličina sistema

- Prethodno razmatranje pokazalo je kako se određuje srednja vrednost fizičke veličine $A(X,t)$, koja je ujedno nekakva vrsta mere stanja sistema.
- Stanje sistema se generalno menja sa vremenom, kao i veličina A tako da ako znamo funkciju raspodele $f(A)$, odnosno funkciju gustine verovatnoće za veličinu A , možemo odrediti njenu srednju vrednost.
- Potrebno je da u 6ND prostoru definišemo Diracovu funkciju:

$$\delta(x - a) = \begin{cases} 0, & x \neq a \\ \infty, & x = a \end{cases}'$$

pri čemu važe i sledeće relacije:

$$\int_{a^-}^{a^+} \delta(x - a) dx = 1,$$

$$\int_{a^-}^{a^+} f(x) \delta(x - a) dx = f(a). \quad (20)$$

- Proširenjem poslednje relacije na 6ND dobijamo:

$$\delta(A - A(X,t))$$

gde je A skalar, a $A(X,t)$ skalarna funkcija vektorske 6ND promenljive X , pri čemu važi:

$$\int A \delta(A - A(X,t)) dA = A(X,t). \quad (21)$$

- Koristeći uopštenu definiciju za Dirakovu funkciju u Γ - faznom prostoru možemo odrediti funkciju gustine verovatnoće $f(A)$ za pojavu veličine A , kada nam je poznata funkcija $f_N(X,t)$.

Srednja vrednost veličine A za poznatu funkciju raspodele f_N :

$$\bar{A} = \int A(X,t) f_N(X,t) dX . \quad (22)$$

Ako je poznata funkcija raspodele $f(A)$, srednju vrednost fizičke veličine A izračunali bi kao:

$$\bar{A} = \int A f(A) dA. \quad (23)$$

- Sada iz ove dve relacije možemo dobiti izraz za funkciju raspodele $f(A)$ tako što ćemo u relaciji (22) zameniti $A(X,t)$ relacijom (21). Dobijamo:

$$\begin{aligned}\bar{A} &= \int \left[\int A \delta(A - A(\mathbf{X}, t)) dA \right] f_{\mathbf{N}}(\mathbf{X}, t) d\mathbf{X} \\ &= \int A \left[\int f_{\mathbf{N}}(\mathbf{X}, t) \delta(A - A(\mathbf{X}, t)) d\mathbf{X} \right] dA\end{aligned}$$

Oдавде је функција расподеле, према изразу (23) одређена релацијом:

$$f(A) = \int f_{\mathbf{N}}(\mathbf{X}, t) \delta(A - A(\mathbf{X}, t)) d\mathbf{X}. \quad (24)$$

Jednačina Klimontoviča

- U opisivanju makroskopskih veličina umesto Γ -faznog prostora, može se koristiti μ -fazni prostor za koji je mikro stanje sistema prikazano sa $N \sim N_a$, faznih trajektorija u 3D prostoru položaja i 3D prostoru impulsa (ukupno 6D).
- Koristeći osobine Dirakove funkcije u 6D prostoru, definisaćemo mikroskopsku faznu gustinu na sledeći način:

$$N(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{p}_i(t) - \mathbf{p}), \quad (25)$$

gde su: \mathbf{r} i \mathbf{p} proizvoljno odabrani koordinata i impuls, a $\mathbf{r}_i(t)$ i $\mathbf{p}_i(t)$ koordinata i impuls i -te čestice.

- Proizvod $N(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}$ predstavlja stvaran (tačan) broj čestica koje imaju neku proizvoljno odabranu koordinatu i impuls (\mathbf{r}, \mathbf{p}) , dok $N(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ predstavlja mikroskopsku faznu gustinu.
- Kako je N ukupan broj čestica to mora da je zadovoljen uslov:

$$\int N(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = N. \quad (26)$$

- Polazeći od izraza (2) za Hamiltonijan sistema čestica, i Hamiltonovih jednačina (3) i (4) možemo napisati sledeće jednačine kretanja:

$$\mathbf{v}_i = \frac{d\mathbf{r}_i}{dt},$$

$$\mathbf{F}^m(\mathbf{r}_i, t) = \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial U_0}{\partial \mathbf{r}_i} - \sum_{1 \leq j \leq N} \frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (27)$$

gde je \mathbf{v}_i brzina uočene čestice, a $\mathbf{F}^m(\mathbf{r}_i, t)$ predstavlja mikroskopsku silu, odnosno silu kojom spoljašnje polje i sve ostale čestice zajedno deluju na uočenu česticu.

Ova sila razlikuje se od rezultantne srednje sile $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$, koju spoljašnje polje i sve čestice zajedno stvaraju u ovom prostoru.

- Koristeći definiciju (25) za $N(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, može se Hamiltonijan sistema prema relaciji (2) prikazati sledećim izrazom:

$$H(X, t) = \int \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U_0(\mathbf{r}) \right] N(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad . (28)$$

$$+ \frac{1}{2} \int \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) N(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) N(\mathbf{r}', \mathbf{p}', t) d\mathbf{r} d\mathbf{p} d\mathbf{r}' d\mathbf{p}'$$

Za sisteme kod kojih nema disipacije energije, ovaj Hamiltonijan predstavlja totalnu energiju sistema.

- Na isti način možemo sada napisati i izraz za mikroskopsku silu $\mathbf{F}^m(\mathbf{r}, t)$:

$$\mathbf{F}^m(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial U_0(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \int \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) N(\mathbf{r}', \mathbf{p}', t) d\mathbf{r}' d\mathbf{p}' \quad (29)$$

- Koristeći osobine μ -faznog prostora, analogno kao što smo to učinili u Γ -faznom prostoru, iz uslova nestišljivosti faznog fluida dobijamo:

$$\frac{dN(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{dt} = 0,$$

odnosno:

$$\frac{\partial N(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial N(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}^m \frac{\partial N(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{\partial \mathbf{p}} = 0 \quad (30)$$

- Ova jednačina zove se *jednačina Klimontoviča*.

Kako je $N(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ slučajna funkcija od impulsa i koordinata svih čestica, to se ni ona, kao ni Liuvilova jednačina, ne može rešiti ☹.