NERAVNOTEŽNA STATISTIČKA FIZIKA

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

- U neravnotežnom stanju sistemi mnoštva čestica nisu prepušteni sami sebi, već su podvrgnuti raznim spoljašnjim uticajima.
- Veličine koje tada karakterišu stanje sistema (pritisak, temperatura, unutrašnja energija, koncentracija) zavise od vremena i od koordinate.
- Neravnoteža u prostoru i vremenu, kao i spoljašnje sile dovode do pojave protoka (fluksa) ovih fizičkih veličina.
- Funkcionalna zavisnost protoka ovih veličina i uzroka njihovog kretanja je uglavnom linearna.
- Zadatak neravnotežne statističke fizike je da opiše ponašanje ovih sistema, odnosno da definiše zakone mnoštva u ovom

slučaju, kao i da definiše zavisnost između protoka veličina i odgovarajućih uzroka pojave kretanja.

- Razmatramo samo klasične sisteme u neravnotežnom stanju, dok se kvantni sistemi se stanovišta kinetike mogu svesti na klasične.
- Liouvilova jednačina, koja proizilazi iz uslova nestišljivosti faznog fluida u Γ -faznom prostoru data je relacijom:

$$\frac{df_N(X,t)}{dt} = 0. \qquad (1)$$

Ova jednačina ne opisuje kako se sa jedne fazne trajektorije može preći na drugu, odnosno iz jednog stanja preći u drugo.

→ Dakle, ovom jednačinom ne mogu se opisati relaksacioni procesi.

Zarad dokaza prethodne tvrdnje iskoristićemo izraz za entropiju, kojom je određeno stanje sistema:

$$S = -k \int f_N(X,t) \ln f_N(X,t) dX \tag{2}$$

Relaciju (1) možemo napisati na sledeći način:

$$f_N \frac{d(\ln f_N)}{dt} = 0. \tag{3}$$

Kada jednačinu (1) pomnožimo sa $\ln f_N$ dobijamo:

$$\ln f_N \frac{df_N}{dt} = 0 \ . \tag{4}$$

Sabiranjem (3) i (4), množenjem sa −k, i integracijom po dX, dobija se:

$$\frac{d}{dt}\left(-k\int_{X} f_N \ln f_N \, dX\right) = \frac{dS}{dt} = 0.$$

1. BBGKY LANAC

Renomirane čestične funkcije raspodele

- Jednočestična funkcija gustine verovatnoće f_1, može se dobiti integracijom f_N po impulsima i koordinatama svih čestica izuzev jedne:

$$f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \int f_N(X, t) \frac{dX}{dx_1}, \tag{5}$$

gde je $dx_1 = d\mathbf{r}d\mathbf{p}$. Ova funkcija je normirana na jedinicu:

$$\int f_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)d\mathbf{r}d\mathbf{p} = 1.$$

- Analogno, za dvočestičnu funkciju imamo:

$$f_2(x_1, x_2, t) = \int f_N(X, t)\frac{dX}{dx_1 dx_2}, \qquad (6)$$

sa normom: $\int f_2 dx_1 dx_2 = 1$

po svim mogućim vrednostima obe čestice po impulsima i koordinatama, odnosno za s-čestičnu funkciju raspodele:

$$f_s(x_1, ..., x_s, t) = \int f_N(X, t)\frac{dX}{dx_1 dx_2 ... dx_s}, \qquad (7)$$

čija je norma $\int f_s dx_1 ... dx_s = 1.$

Jednačine koje određuju ove funkcije dobijaju se iz Liuvilove jednačine.

- Uvodimo renormirane funkcije raspodele.

Radi se o jednočestičnoj, dvočestičnoj, s-čestičnoj i ostalim funkcijama raspodele, koje su normirane na zapreminu V, V^2, ..., V^s .

Ove funkcije označićemo sa zvezdicom u gornjem delu tako da imamo da je:

$$\int f_1^* dx_1 = V, \quad \int f_2^* dx_1 dx_2 = V^2, \quad \int f_s^* dx_1 \ldots dx_s = V^s, \qquad (8)$$

odnosno:

$$f_1^* = f_1 V, \quad f_2^* = V^2 f_2, \quad f_s^* = V^s f_s, \ldots, \qquad (9)$$

tako da je:

$$f_s^* = V^s \int f_N \frac{dX}{dx_1 \dots dx_s}. \tag{10}$$

Izvođenje lanca BBGKY

- Postupak formiranja lanca jednačina za f_1^*, f_2^*,...f_s^*,..., koje se izvode iz Liuvilove jednačine, poznat je pod nazivom BBGKY (Bogoljubov, Born, Grin, Kirkvud, Ivon (Yvon)) hijerarhija. Kako je (1):

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

to polazeći od izraza za Hamiltonijan (2) i Hamiltonovih jednačina (3) i (4), imamo da je:

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \mathbf{v}_i \quad \text{i} \quad \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial U_0(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{1 \le i < j \le N} \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \, .$$

Sada gornja jednačina postaje:

$$\underbrace{\frac{\partial f_N}{\partial t}}_{\mathrm{I}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \mathbf{v}_i \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{r}_i}}_{\mathrm{II}} - \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \frac{\partial U_0}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_i}}_{\mathrm{III}} - \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \left(\sum_{1 \le i < j \le N} \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_i}}_{\mathrm{IV}} = 0 . \quad (11)$$

- Da bi odredili jednačinu koja određuje jednočestičnu funkciju raspodele f_1^*, pomnožićemo (11) sa V i integraliti po svim vrednostima impulsa i koordinata svih čestica izuzev prve.

- U ovoj jednačini uočavamo četiri člana i nad svim članovima obavićemo navedenu operaciju.

1. Koristeći izraz (10) za prvi član dobijamo:

$$\int \frac{\partial f_N}{\partial t} V \frac{dX}{dx_1} = \frac{\partial}{\partial t} V \int f_N \frac{dX}{dx_1} = \frac{\partial}{\partial t} f_1^* . \qquad (12)$$

2. Kod izračunavanja drugog člana izdvojićemo česticu 1 jer se po njoj ne integrali:

$$\int \sum_{i=1}^{N} \mathbf{v}_i \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{r}_i} V \frac{dX}{dx_1} = V \int \mathbf{v}_1 \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{dX}{dx_1} + V \int \sum_{i=2}^{N} \mathbf{v}_i \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{dX}{dx_1},$$

   sada ponovo koristeći izraz (10) za izračunavanje prvog integrala, kao i izvlačenjem sume ispred integrala možemo pisati:

$$\mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} f_1^* + V \sum_{i=2}^{N} \int \frac{dX}{dx_1 d\mathbf{r}_i} \mathbf{v}_i \int \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{r}_i} d\mathbf{r}_i \; .$$

Ovde ćemo prvo integraliti po položaju i -te čestice, a zatim po ostalim promenljivama:

$$\int \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \mathbf{i} \int dydz \int \frac{\partial f_N}{\partial x} dx$$

$$+ \mathbf{j} \int dxdz \int \frac{\partial f_N}{\partial y} dy + \mathbf{k} \int dxdy \int \frac{\partial f_N}{\partial z} dz \; ,$$

gde su **i**, **j**, i **k** jedinični vektori u koordinatnom prostoru položaja čestica:

$$\int \frac{\partial f_N}{\partial x} dx = f_N(\infty) - f_N(-\infty) = 0,$$

a $f_N(\infty)$ i $f_N(-\infty)$ vrednosti ove funkcije na granicama prostora.

Funkcija f_N je normirana na jedinicu, pa da bi bila integrabilna njena vrednost na ovim granicama mora biti jednaka 0.

To važi i za integrale po y i z. Zato je i ukupna vrednost ovog gore integrala jednaka nuli. Konačno za drugi član dobijamo:

$$\mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \mathrm{f}_1^* . \qquad (13)$$

3. Kod trećeg člana takođe ćemo iz sume izdvojiti česticu 1:

$$V\int\sum_{i=1}^{N}\frac{\partial U_0}{\partial \mathbf{r}_i}\frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_i}\frac{dX}{dx_1}=V\int\frac{\partial U_0}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_1}\frac{dX}{dx_1}+V\sum_{i=2}^{N}\int\frac{\partial U_0}{\partial \mathbf{r}_i}\frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_i}\frac{dX}{dx_1}.$$

Prvi integral u ovom izrazu, koristeći relaciju (10) postaje:

$$V\int\frac{\partial U_0}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_1}\frac{dX}{dx_1}=\frac{\partial U_0}{\partial \mathbf{r}_1}V\int\frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_1}\frac{dX}{dx_1}$$

$$=\frac{\partial U_0}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}V\int f_N\frac{dX}{dx_1}=\frac{\partial U_0}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}f_1^{*}.$$

U drugom integralu integralićemo prvo po impulsima i -te čestice, a zatim po ostalim promenljivama:

$$V\sum_{i=2}^{N}\int \frac{\partial U_0}{\partial \mathbf{r}_i}\frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_i}\frac{d\mathbf{p}_i}{d\mathbf{p}_i}\frac{dX}{dx_1}$$

$$= V\sum_{i=2}^{N}\int \frac{\partial U_0}{\partial \mathbf{r}_i}\frac{dX}{dx_1 d\mathbf{p}_i}\int \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_i}d\mathbf{p}_i = 0 \quad .$$

Analogno kao i gore imamo da je integral, koji je ovde po impulsima a ne po položaju čestice, takođe jednak nuli jer je N -čestična funkcija normirana:

$$\int \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}}d\mathbf{p} \quad = 0,$$

Za treći član dobijamo:

$$\frac{\partial U_0}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}f_1^*.$$

4. Kod četvrtog člana, izdvajanjem iz sume čestice 1 dobijamo:

$$V\int\sum_{i=1}^{N}\left(\sum_{1\le i<j\le N}\frac{\partial\phi_{ij}}{\partial\mathbf{r}_i}\right)\frac{\partial f_N}{\partial\mathbf{p}_i}\frac{dX}{dx_1}=V\int\sum_{j=2}^{N}\frac{\partial\phi_{1j}}{\partial\mathbf{r}_1}\frac{\partial f_N}{\partial\mathbf{p}_1}\frac{dX}{dx_1}$$

$$+V\int\sum_{i=2}^{N}\left(\sum_{2\le i<j\le N}\frac{\partial\phi_{ij}}{\partial\mathbf{r}_i}\right)\frac{\partial f_N}{\partial\mathbf{p}_i}\frac{dX}{dx_1}\frac{d\mathbf{p}_i}{d\mathbf{p}_i}.$$

U drugom sabirku ovog izraza moguće je prvo obaviti integraciju po impulsima i-te čestice, tako da iz uslova normiranja kao i kod prethodna dva člana imamo da je:

$$V\int\sum_{i=2}^{N}\left(\sum_{2\le i<j\le N}\frac{\partial\phi_{ij}}{\partial\mathbf{r}_i}\right)\frac{dX}{dx_1 d\mathbf{p}_i}\int\frac{\partial f_N}{\partial\mathbf{p}_i}d\mathbf{p}_i=0.$$

Ostaje da rešimo prvi sabirak:

$$\frac{1}{V}\sum_{j=2}^{N}\underbrace{\int dx_j \frac{\partial \phi_{1j}}{\partial \mathbf{r}_1}}_{\text{sadrži } x_j} \underbrace{V^2\int \frac{\partial f_N}{\partial \mathbf{p}_1}\frac{dX}{dx_1 dx_j}}_{\text{ne sadrži } x_j}.$$

Drugi integral u ovom izrazu, koristeći relaciju (10) koja definiše dvočestičnu funkciju raspodele, može da se napiše kao:

$$V^2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}\int f_N \frac{dX}{dx_1 dx_j} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}\left[V^2\int f_N \frac{dX}{dx_1 dx_j}\right] = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} f_2^*(1, j),$$

tako da sada četvrti član postaje:

$$\frac{1}{V}\sum_{j=2}^{N}\int dx_j \frac{\partial \phi_{1j}}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} f_2^*(1, j) \quad .$$

Kako je oblast po kojoj se integrali ista za sve čestice, to možemo pisati u oznaci da se radi o česticama 1 i 2 , s tim što je vrednost ovog određenog integrala ista i za bilo koju drugu česticu. Zato ova suma može da se napiše kao proizvod (N − 1) i vrednost integrala, koja se dobija za čestice 1 i 2. Konačno za četvrti član dobijamo:

$$\frac{1}{V}\sum_{j=2}^{N}\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial f_2^*(1,2)}{\partial \mathbf{p}_1}dx_2 = \frac{N-1}{V}\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial f_2^*(1,2)}{\partial \mathbf{p}_1}dx_2 \ .$$

- Iz relacije (11) sada dobijamo traženu jednačinu iz koje treba da odredimo jednočestičnu funkciju raspodele f_1^*:

$$\frac{\partial f_1^*}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial f_1^*}{\partial \mathbf{r}_1} - \frac{\partial U_0}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial f_1^*}{\partial \mathbf{p}_1} = \frac{N-1}{V} \int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial f_2^*(1,2)}{\partial \mathbf{p}_1} dx_2 ,$$

odnosno kada uzmemo da je broj čestica jako veliki:

$$\frac{\partial f_1^*}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial f_1^*}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{F}_0(\mathbf{r}_1) \frac{\partial f_1^*}{\partial \mathbf{p}_1} = n \int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial f_2^*(1,2)}{\partial \mathbf{p}_1} dx_2 = I(f_2^*), \quad (14)$$

gde je n koncentracija čestica, a:

$$\mathbf{F}_0(\mathbf{r}_1) = -\frac{\partial U_0}{\partial \mathbf{r}_1},$$

spoljašnja sila koja deluje na česticu 1 na mestu $\mathbf{r}_1$.

- Ovo nije jednačina iz koje bi se mogla odrediti jednočestična raspodela f_1^*, jer se sa desne strane u integralu nalazi dvočestična funkcija raspodele f_2^*, koja je takođe nepoznata.

- Da bi dobili jednačinu za dvočestičnu raspodelu ponovo ćemo iskoristiti Liuvilovu jednačinu (11). Sada ćemo nju pomnožiti sa V^2 i integraliti po svim mogućim promenljivima, izuzev po impulsima i koordinatama čestice 1 i 2.
- Ponavljanjem sličnog postupka kao gore dobićemo kao rezultat relaciju koja će sa leve strane predstavljati totalnu promenu funkcije f_2^* a sa desne strane u integralu imaćemo tročestičnu funkciju raspodele f_3^*.
- Leva strana izraza (14) predstavlja totalni diferencijal funkcije f_1^*, jer sadrži parcijalno diferenciranje po vremenu, koordinati i impulsu, gde su iskorišćene relacije za brzinu **v** čestice i ukupnu spoljašnju silu koja deluje na nju, $\mathbf{F}_0$, dok je sa desne strane integral koji uzima u obzir promenu funkcije f_1^* usled

interakcije koju čestica 1 ima sa česticom 2, ali i između svih mogućih čestica sa česticom 1, jer je vrednost ovog integrala pomnožena sa (N − 1).

Fizički prikaz operacija totalnog diferencijala i integrala na česticu 1.

- Totalni diferencijal za funkciju f_2^*, za ukupnu spoljašnju silu koja deluje na pojedinu česticu pored sile $\mathbf{F}_0(\mathbf{r})$, uzima i silu kojom ove dve čestice deluju jedna na drugu $-\partial\phi_{12}/\partial\mathbf{r}$:

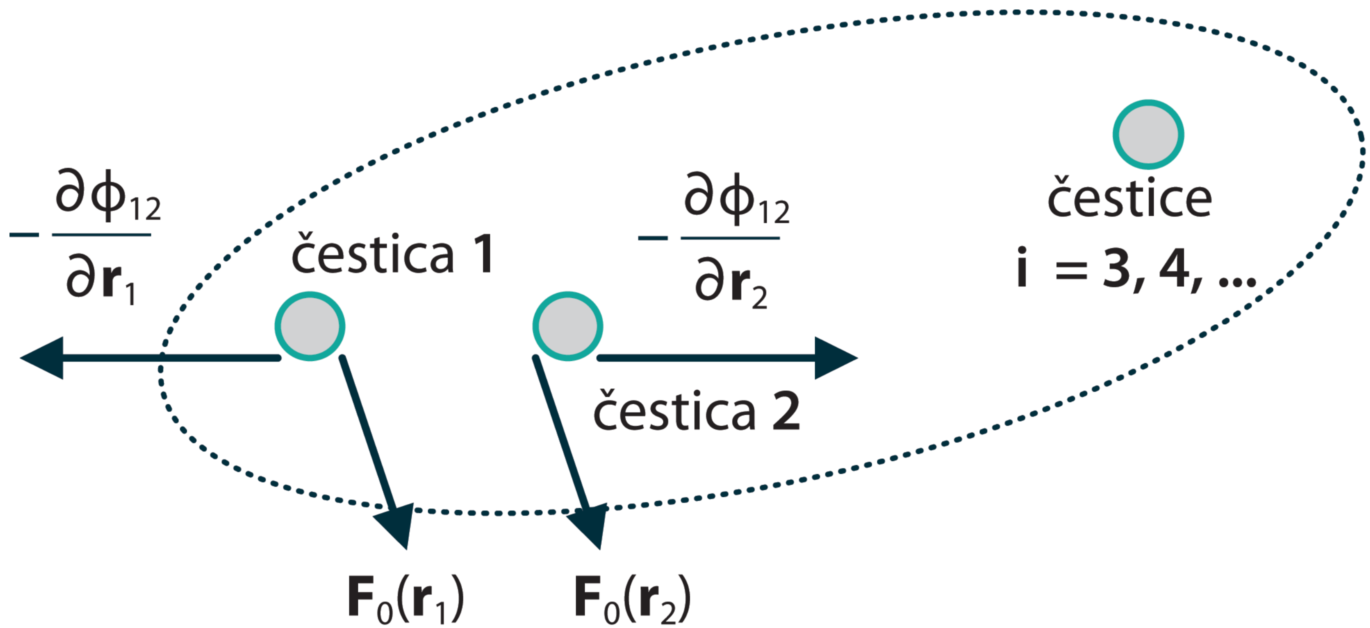
$$\frac{\partial f_2^*}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial f_2^*}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{v}_2 \frac{\partial f_2^*}{\partial \mathbf{r}_2} + \mathbf{F}_0(\mathbf{r}_1)\frac{\partial f_2^*}{\partial \mathbf{p}_1}$$

$$+ \mathbf{F}_0(\mathbf{r}_2)\frac{\partial f_2^*}{\partial \mathbf{p}_2} - \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial f_2^*}{\partial \mathbf{p}_1} - \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_2}\frac{\partial f_2^*}{\partial \mathbf{p}_2} \qquad ,(15)$$

$$= n\int\left(\frac{\partial \phi_{13}}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial f_3^*(1,2,3)}{\partial \mathbf{p}_1} + \frac{\partial \phi_{23}}{\partial \mathbf{r}_2}\frac{\partial f_3^*(1,2,3)}{\partial \mathbf{p}_2}\right)dx_3$$

gde leva strana ove jednačine predstavlja totalni diferencijal funkcije f_2^*, dok je desna strana analogna desnoj u jednačini (14) i predstavlja integral koji ovde na isti način uzima u obzir interakciju svih ostalih čestica, ali sada sa uočenim parom 1 i 2, uvodeći tročestičnu funkciju raspodele f_3^*.

- Sam integral uzima u obzir interakciju čestice 3 sa ovim parom, a kako je ovaj integral isti i za ostale čestice, to ga treba pomnožiti sa (N − 2). U gornjem izrazu pomnožili smo samo sa N, jer je ovaj broj čestica ogroman.



Fizički prikaz operacija totalnog diferencijala i integrala na čestice 1 i 2 zajedno.

- Iz jednačina (14) i (15) je nemoguće dobiti rešenja za f_1^* i f_2^* jer se u jednačini (15) sa desne strane javlja nepoznata točestična funkcija f_3^*.

  Sledi da je neophodno nastaviti sa ovim postupkom i analogno izvesti jednačine i za ostale čestične funkcije: f_3^*, ...f_s^*,...f_{N-1}^*, f_N.

  Na taj način dobijamo sistem zatvorenih jednačina, takozvani lanac BBGKY, koji se mora rešavati simultano.

  Poslednja jednačina ovog lanca je Liuvilova jednačina.

Korelacione funkcije

- U najopštijem slučaju, funkcija gustine verovatnoće za dve i više čestica, uzima u obzir ne samo slučaj kada su posmatrane čestice nezavisne u odnosu jedna na drugu, već i kad između njih postoji neka zavisnost, odnosno korelacija.
- Uvođenje korelacionih funkcija, koje opisuju uzajamnu zavisnost između dve, tri, ili više čestica, omogućiće da se sagleda fizička priroda te zavisnosti. Na taj način biće omogućeno fizički opravdano zalamanje lanca.
- U slučaju dvočestične funkcije gustine verovatnoće, može se napisati relacija:

$$f_2^*(1,2) = f_1^*(1) f_1^*(2) + g_2(1,2), \qquad (16)$$

gde je $g_2(1,2)$ -dvočestična korelaciona funkcija između čestica 1 i 2.

- Proizvod $f_1(1)f_1(2)$ predstavlja dvočestičnu funkciju gustine verovatnoće u slučaju kada su stanja ove dve čestice nezavisno događaji.
- U slučaju tročestične funkcije gustine verovatnoće imamo:

$$\begin{aligned} f_3^*(1,2,3) = {} & f_1^*(1)f_1^*(2)f_1^*(3) + f_1^*(1)g_2(2,3) + f_1^*(2)g_2(1,3) \\ & + f_1^*(3)g_2(1,2) + g_3(1,2,3) \end{aligned} \tag{17}$$

Analogno mogu se uvesti i korelacione funkcije višeg reda: $g_4(1,2,3,4)$, ..., $g_s(1,2,3,...s)$.

- Na taj način lanac jednačina koji je bio dat po čestičnim funkcijama: f_1^*, f_2^*,... f_s^*,...može se prevesti u lanac u kome se javlja jednočestična funkcija i korelacione funkcije: f_1^*, g_2, g_3, ..., g_s, ...

To će nam dati mogućnost da ukoliko imamo fizički razlog da korelacije iznad nekog stepena zanemarimo, na tom stepenu reda zalomimo lanac, odnosno dobijemo zatvoren sistem jednačina koji se principski može rešiti.

- Kako se takvim postupkom u jednačinama lanca sa desne strane javljaju integrali, neophodno je da odredimo uslove normiranja ovih korelacionih funkcija. Poći ćemo od izraza (10) za s -čestičnu funkciju raspodele f_s^*, koji možemo napisati u formi rekurentne relacije:

$$f_s^* = \frac{1}{V}\int f_{s+1}^* dx_{s+1} .$$

- Uslove za normiranje dvočestične korelacione funkcije dobićemo na sledeći način. Ovu rekurentnu relaciju napisaćemo za jednočestičnu funkciju, za čestice 1 i 2 :

$$f_1^*(1) = \frac{1}{V}\int f_2^*(1,2)dx_2 \quad \text{i} \quad f_1^*(2) = \frac{1}{V}\int f_2^*(1,2)dx_1 .$$

Sada ćemo u prvi izraz za $f_2^*(1,2)$ iskoristiti relaciju (16) pa dobijamo da je:

$$f_1^*(1) = \frac{1}{V}\int f_1^*(1)f_2^*(2)dx_2 + \frac{1}{V}\int g_2(1,2)dx_2 ,$$

odnosno:

$$f_1^*(1) = f_1^*(1) + \frac{1}{V}\int g_2(1,2)dx_2 ,$$

tako da za uslov normiranja dvočestične korelacione funkcije dobijamo:

$$\int g_2(1,2)dx_2 = 0.$$

Ukoliko bi ovde koristili gore naveden drugi izraz, i postupak ponovili, dobili bi za uslov normiranja:

$$\int g_2(1,2)dx_1 = 0.$$

- Uslov za normiranje tročestične korelacione funkcije dobićemo na isti način:

$$\int g_3 dx_1 = \int g_3 dx_2 = \int g_3 dx_3 = 0.$$

2. KINETIČKA TEORIJA

- Statistički sistemi se uvek nalaze u nekoj sredini, odnosno okruženi su nekim drugim sistemom. Ovaj drugi sistem za njih predstavlja ambijentalno okruženje i može imati ključnu ulogu u određivanju stanja u kome će se naći posmatrani statistički sistem.

- U opisivanju ambijentalnog sistema koristi se model termostata kod koga se temperature ne menja. Zbog toga se ambijent tretira grubo, obično korišćenjem hidrodinamičkog modela.

- U slučaju neravnotežnog stanja nije moguće odrediti odgovarajuće funkcije verovatnoće za pojavu mikro stanja sistema, pa se zato uvodi pojam takozvane čestične funkcije, koje predstavljaju gustinu verovatnoće za pojavu određenog stanja jedne, dve ili više čestica. U nameri da dobijemo odgovarajuće rešenje za njih formiran je lanac BBGKY, koji se završava Liouvilleovom jednačinom. Rešavanje ovog lanca nije moguće, ali je za fizički opravdane slučajeve njegovo zalamanje moguće.

- Teorija kojom se obezbeđuje formiranje modela za dobijanje jedne, zatvorene jednačine, iz koje se može dobiti jednočestična funkcija raspodele, zove se kinetička teorija.
- Ako je dimenzija čestice r_0, srednja dužina slobodnog puta čestice ℓ, dok je dimenzija suda L, domen primene kinetičke teorije određen je uslovom: $r_0 << \ell \approx L$, dok je hidrodinamička oblast određena je uslovom: $\ell << L$.

- Kao izuzetno grub model može koristiti i jednočestični model koji odgovara oblasti: $\ell >> L$. Kod ovog modela pretpostavlja se da se sve čestice kreću na isti način, i prati se kinetika samo jedne čestice.
- Rešavanjem kinetičke jednačine dobija se jednočestična funkcija raspodele, a polazeći od nje se mogu izračunati tražene karakteristične makroskopske merljive veličine neophodne za praktičnu primenu. Za razliku od hidrodinamičkog modela koji nije u stanju da uzme u obzir čestičnu strukturu ali ni fizičku prirodu sistema, primena kinetičke teorije uzima u obzir zakone mnoštva kao i njihovu klasičnu ili kvantnu prirodu.

- Značajan doprinos kinetičkoj teoriji dao je Bolcman intuitivno formulišući kinetičku jednačinu. Pored sile **F** koja deluje na česticu, promena impulsa nastaje i usled sudara čestica, što se posredno ogleda i u promeni jednočestične funkcije:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}\right) f_1^* = I^+ - I^- = I_B, \qquad (18)$$

gde leva strana jednačine predstavlja totalnu promenu jednočestične funkcije, a desna promenu usled sudara.

Parametri kinetičke teorije

- Pojam retkog gasa definisan je uvođenjem parametra $\varepsilon = nr_0^3 << 1$, gde je n koncentracija i r_0 dimenzija čestice.

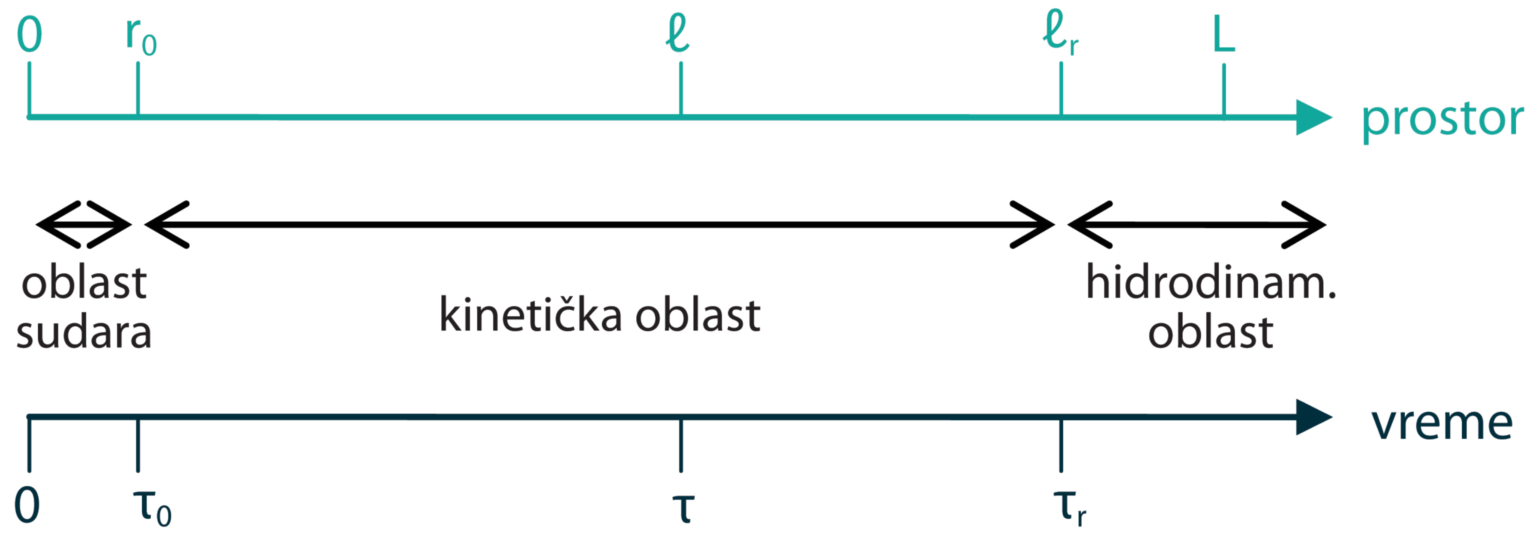
- U kinetičkoj teoriji neophodno je uvođenje i novih parametara da bi se pored uvida u stanje gasa dobila slika i o njegovom kretanju.
- Uvodi se pojam srednja dužina slobodnog puta ℓ. Ona prestavlja ukupan put S, koji prođe čestica, podeljen sa brojem sudara N. Tada je $\ell = S/N$.
- Procena zavisnosti srednje dužine slobodnog puta od koncentracije i dimenzije čestice:
- Posmatramo cilindar osnove $r_0^2\pi$ i dužine ℓ, tj. zapremine $V = r_0^2\pi\ell$. U ovom cilindru nalazi samo jedna čestica. Zato je:

$$n = 1/V = 1/(r_0^2\pi\ell) \rightarrow \ell \approx 1/(r_0^2\pi n).$$

Veličina $d\sigma \approx r_0^2\pi$ naziva se efikasan presek za sudar.

- Kako je srednji intenzitet brzine čestica srazmeran sa temperaturom, to uvodimo i parametar srednje ili takozvane termalne brzine kao: $v_T \approx (kT)^{1/2}$.
- Vreme trajanja sudara sada je određeno izrazom: $\tau_0 = r_0/v_T$.
- Srednje vreme između dva uzastopna sudara: $\tau = \ell/v_T$.
- Pobuđenim sistemima u procesu relaksacije potrebno je određeno vreme da uđu u ravnotežno stanje. Srednje vreme koje odgovara procesu relaksacije zove se vreme relaksacije τ_r i zavisi od svojstva sistema. Njemu se može pridružiti pojam dužine relaksacije, koja se definiše kao: $\ell_r = \tau_r/v_T$.
- Koristeći ove kinetičke parametre moguće je na vremenskoj i prostornoj skali sagledati oblasti u kojima se koristi kinetička teorija odnosno hidrodinamički model.

Kod realnih sistema oblast sudara odgovara dimenziji atoma odnosno reda 0.1 nm, dok je vreme sudara reda 10^{-15} s.



Prikaz kinetičke i hidrodinamičke oblasti.

Kinetička jednačina

- Prvu jednačinu lanca (14) napisaćemo u funkciji od jednočestične funkcije raspodele f_1^* i dvočestične korelacione funkcije $g_2(1,2)$:

$$I(f_2^*) = n\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial (f_1^*(1) f_1^*(2))}{\partial \mathbf{p}_1} dx_2 + n\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial g_2(1,2)}{\partial \mathbf{p}_1} dx_2,$$

što daje:

$$I(f_2^*) = \frac{\partial f_1^*(1)}{\partial \mathbf{p}_1} n\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} f_1^*(2) dx_2 + n\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial g_2(1,2)}{\partial \mathbf{p}_1} dx_2.$$

Kako je sila kojom čestica 2 deluje na česticu 1 data izrazom: $-\partial \phi_{12} / \partial \mathbf{r}_1 = \mathbf{F}_{2\to 1}$, to je srednja sila kojom sve čestice deluju na česticu 1 data izrazom:

$$\mathbf{F}_{sr} = -n\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} f_1^*(2)dx_2 . \qquad (19)$$

Prebacivanjem ovog dela integrala na levu stranu jednačine dobijamo:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_1\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} + \left(\underbrace{\mathbf{F}_0 \underbrace{- n\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} f_1^*(2)dx_2}_{\mathbf{F}_{sr}}}_{\mathbf{F}=\mathbf{F}_0+\mathbf{F}_{sr}}\right)\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}\right] f_1^*(1)$$

$$= \underbrace{n\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial g_2(1,2)}{\partial \mathbf{p}_1}dx_2}_{I(g_2)} . \qquad (20)$$

Koristeći operatorski prikaz, gde su operatori:

$$\boxed{L_1 \hat{=} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{F} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \right)}, \tag{21}$$

$$\boxed{I(g_2) = n \int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial g_2(1,2)}{\partial \mathbf{p}_1} dx_2}, \tag{22}$$

$$\boxed{\mathbf{F} = \mathbf{F}_0 + \mathbf{F}_{sr} = \mathbf{F}_0 - n \int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} f_1^*(2) dx_2}, \tag{23}$$

kinetička jednačina može da se napiše u formi:

$$\boxed{L_1 f_1^* = I(g_2)}. \tag{24}$$

- Dva slučaja koja daju analitičko rešenja za integral sudara:

1) Prvi slučaj je trivijalan a to je da je korelacija dve čestice toliko mala, odnosno da se praktično dve čestice ne sreću zajedno, pa se za vrednost korelacije može uzeti da je jednaka nuli.

2) Drugi slučaj je mnogo realniji u praksi i ima veliku primenu kod retkih gasova. U tom slučaju uzima se, da se tri čestice praktično nikada ne mogu naći zajedno. To je tzv. *aproksimacija binarnih sudara*.

- Integral sudara zavisi od korelacija između dve čestice, koja ne predstavlja interakciju putem potencijalnog polja, jer je to već uzeto u obzir.

Sa stanovišta fizičke prirode kod klasičnih čestica, ovaj vid uticaja može biti samo njihov sudar.

Ukoliko se radi o elastičnom sudaru to se zavisnost ovog integrala sudara od rastojanja između čestica, može prikazati na sledeći način:

$$I(g_2) = \begin{Bmatrix} 0, & r > r_0 \\ \neq 0, & r \leq r_0 \end{Bmatrix}. \qquad (25)$$

Entropija u funkciji od jednočestične funkcije raspodele

- Da bi pratili stanje sistema u kinetičkoj teoriji, potrebno je entropiju prikazati u zavisnosti od jednočestične funkcije raspodele.

- Polazeći od usvojene definicije za entropiju:

$$S = -k \int f_N(X,t) \ln f_N(X,t) dX$$

mogućе je za sistem idealnog gasa odrediti zavisnost entropije od jednočestične funkcije raspodele i to uopštiti za sve sisteme i stanja.

- Za idealan gas, u ravnotežnom stanju, funkciju gustine verovatnoće mikro stanja sistema f_N moguće je prikazati u funkciji proizvoda jednočestičnih funkcija raspodele Maksvel-Bolcmana f_{MB}, jer se radi o nezavisnim stanjima pojedinih čestica:

$$f_N = \prod_{i=1}^{N} f_{MB}^{i}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i). \qquad (26)$$

- Koristeći definiciju za entropiju i izraz (26) dobijamo da je:

$$S = -k\int \prod_i f_{MB}^i (\ln \prod_i f_{MB}^i) \prod_i dx_i$$

$$= -k\sum_i \int (\ln f_{MB}^i) f_{MB}^i dx_i \int \prod_{j\neq i} f_{MB}^j dx_j ,$$

odnosno, kako je poslednji integral u ovom izrazu na osnovu uslova normiranje jednak jedinici, važi:

$$S = -k\sum_{i=1}^{N} \int (\ln f_{MB}^i) f_{MB}^i dx_i \; .$$

Granice integracije za sve čestice su iste pa se prethodni izraz može napisati u obliku:

$$S = -kN\int f_{MB} \ln f_{MB} d\mathbf{r} d\mathbf{p},$$

što dalje daje:

$$S = -k\frac{N}{V}\int Vf_{MB}\ln f_{MB}d\mathbf{r}d\mathbf{p} = -kn\int Vf_{MB}\ln f_{MB}d\mathbf{r}d\mathbf{p} + C.$$

Ako se proizvoljna konstanta uvede kao:

$$C = -knV\int f_{MB}\ln V dx = -knV\ln V.$$

entropija postaje:

$$S = -kn\int Vf_{MB}(\ln f_{MB} + \ln V)dx.$$

- Za renormirane funkcije raspodela, kada je $f_1^* = Vf_{MB}$, entropija u funkciji jednočestične renormirane funkcije raspodele određena je relacijom:

$$S = -kn\int f_1^* \ln f_1^* dx. \qquad (27)$$

Ovaj izraz za entropiju sistema uopštićemo i koristiti za sve sisteme koje analiziramo u kinetičkoj teoriji.

Jednačina Vlasova

- Poseban slučaj sistema čestica, koje se nalaze u neravnotežnom stanju, predstavlja sistem kod koga je interakcija između čestica opisana proizvoljnim potencijalom interakcije, ali se može uzeti i da je pojava sudara dveju čestica zanemarljiva.

To je slučaj kada je ispunjen uslov da je srednja dužina slobodnog puta ℓ mnogo veća od dimenzije suda L (ℓ >> L).

Tada se korelacija između dve čestice ovog sistema, koja ovde predstavlja njihov sudar, može zanemariti, odnosno može se uzeti da je jednaka nuli.

- Kinetička jednačina za ove sisteme zove se *jednačina Vlasova*:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{F}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}\right) f_1^* = 0, \tag{28}$$

gde je ukupna sila koja deluje na česticu:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_0 - n\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} f_1^*(2)dx_2 .$$

- Za sisteme kod kojih se može primeniti ova aproksimacija, promena entropije sa vremenom je jednaka nuli.

To ukazuje da jednačina Vlasova ne može da opiše relaksacione procese, odnosno procese koji dovode do promene stanja sistema.

- Da bi dokazali prethodnu tvrdnju pomnožićemo kinetičku jednačinu Vlasova (28) sa $1/f_1^*$:

$$\frac{\partial \ln f_1^*}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial \ln f_1^*}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{F} \frac{\partial \ln f_1^*}{\partial \mathbf{p}_1} = 0. \qquad (29)$$

Ako jednačinu (28) pomnožimo sa $\ln(f_1^*)$, a jednačinu (29) sa f_1^* i saberemo ovako dobijene jednačine, dobija se:

$$\frac{\partial}{\partial t}(f_1^* \ln f_1^*) + \mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1}(f_1^* \ln f_1^*) + \mathbf{F}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}(f_1^* \ln f_1^*) = 0.$$

Pomnožićemo obe strane jednakosti sa −kn i integraliti po $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1$.

Drugi član sa leve strane postaje:

$$-\mathrm{kn}\int \mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1}(f_1^* \ln f_1^*) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 = -\mathrm{kn}\int \mathbf{v}_1 d\mathbf{p}_1 \int \frac{\partial (f_1^* \ln f_1^*)}{\partial \mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 = 0,$$

jer je na granici integracije, zbog uslova normiranja jednočestične funkcije raspodele, podintegralna funkcija $f_1^* \ln f_1^*$ takođe jednaka nuli.

Treći član integracije je iz istih razloga takođe jednak nuli:

$$-\mathrm{kn}\int \mathbf{F}d\mathbf{r}_1 \int \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}(f_1^* \ln f_1^*)d\mathbf{p}_1 = 0.$$

Na levoj strani jednačine ostaje samo prvi član:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(-\mathrm{kn}\int f_1^* \ln f_1^* dx_1\right) = \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{dS}{dt}$$

- Za sisteme kod kojih se može primeniti jednačina Vlasova promena entropije sa vremenom:

$$\frac{dS}{dt} = 0.$$

što potvrđuje da jednačina Vlasova nije u stanju da opiše relaksacione procese.

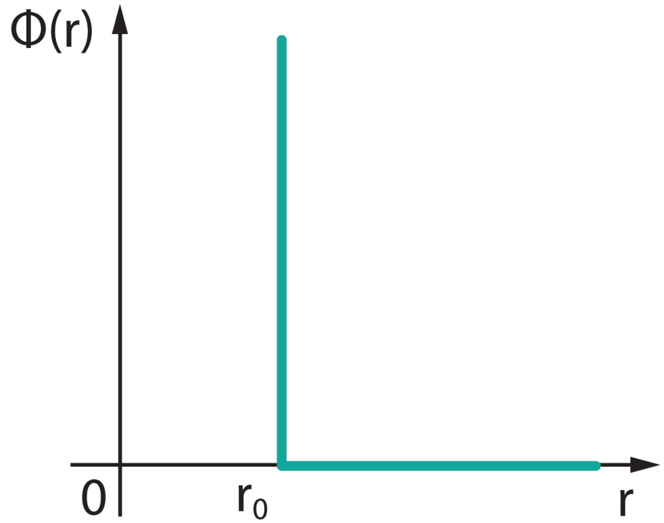
- Primetimo da u slučaju kada integral sudara ne bi bio jednak nuli, desna strana ne bi imala vrednost nulu.

  → Sledi da su procesi sudara ti koji omogućuju promenu stanja sistema odnosno njegovu relaksaciju.

Aproksimacija binarnih sudara

- Posmatra se redak gas bestrukturnih čestica, kod kojih je potencijal interakcije određen potencijalom krutih sfera.

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



- Aproksimacija binarnih sudara: Pretpostavka je da je verovatnoća da se tri čestice nađu zajedno praktično jednaka nuli. Takođe, dvočestična korelaciona funkcija nije jednaka nuli samo onda kada se dve čestice nađu zajedno.
- Kinetičku jednačinu za ovaj gas u ovoj aproksimaciji izvešćemo polazeći od prve dve jednačine lanca BBGKY (nećemo više pisati zvezdicu, ali ćemo je podrazumevati:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{F}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}\right) f_1 = n\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial g_2(1,2)}{\partial \mathbf{p}_1} dx_2 , \qquad (30)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{v}_2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2} \mathbf{F}_0(\mathbf{r}_1)\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} + \mathbf{F}_0(\mathbf{r}_2)\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2} - \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} - \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_2}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2}\right) f_2$$
$$= n\int \left(\frac{\partial \phi_{13}}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} + \frac{\partial \phi_{23}}{\partial \mathbf{r}_2}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2}\right) f_3 \, dx_3$$

(31)

kao i relacije koje povezuju renormirane čestične funkcije raspodele i korelacione funkcije (16) i (17):

$$f_2(1,2) = f_1(1) f_1(2) + g_2(1,2), \qquad (32)$$

$$\begin{aligned} f_3(1,2,3) = {} & f_1(1)f_1(2)f_1(3) + f_1(1)g_2(2,3) + f_1(2)g_2(1,3) \\ & + f_1(3)g_2(1,2) + g_3(1,2,3) \end{aligned} \qquad (33)$$

- Događaj da se tri čestice nađu zajedno sadržan je u integralu jednačine (31). Zato ćemo ovaj integral rešavati koristeći relacije (32) i (33). Kako ovaj integral sadrži dva dela,

$$n\int\left(\frac{\partial\phi_{13}}{\partial\mathbf{r}_1}\frac{\partial}{\partial\mathbf{p}_1}+\frac{\partial\phi_{13}}{\partial\mathbf{r}_2}\frac{\partial}{\partial\mathbf{p}_2}\right)f_3\,dx_3 = I_1 + I_2. \tag{34}$$

Prvo ćemo rešavati prvi deo ovog integrala I_1, a zatim drugi deo I_2. Za prvi deo imamo:

$$I_1 = n\int\frac{\partial\phi_{13}}{\partial\mathbf{r}_1}\frac{\partial}{\partial\mathbf{p}_1}\{f_1(3)\underbrace{[f_1(1)f_1(2)+g_2(1,2)]}_{f_2(1,2)}$$
$$+f_1(1)g_2(2,3)+f_1(2)g_2(1,3)\}dx_3$$

Ovde smo usvojili da je $g_3(1,2,3) = 0$.

Za prvi sabirak imamo:

$$n\int \frac{\partial \phi_{13}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} [f_1(3) f_2(1,2)] dx_3 = n \frac{\partial f_2(1,2)}{\partial \mathbf{p}_1} \int \frac{\partial \phi_{13}}{\partial \mathbf{r}_1} f_1(3) dx_3 .$$

Ovde je $-\partial \phi_{13}/\partial \mathbf{r}_1$ sila kojim čestica 3 deluje na česticu 1, tako da izraz:

$$-n\int \frac{\partial \phi_{13}}{\partial \mathbf{r}_1} f_1(3) dx_3 ,$$

predstavlja srednju silu kojom sve ostale čestice deluju na česticu 1.

1) Prvi sabirak integrala I_1 iznosi:

$$-\mathbf{F}_{sr}(\mathbf{r}_1) \frac{\partial f_2(1,2)}{\partial \mathbf{p}_1} .$$

2) Drugi sabirak u istom integralu je:

$$n\int \frac{\partial \phi_{13}}{\partial \mathbf{r}_1} g_2(2,3) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} f_1(1) dx_3 \, .$$

Potencijal krutih sfera nije jednak nuli samo za rastojanja koja su jednaka i manja od dimenzija čestice.

U podintegralnoj funkciji javlja se proizvod $\partial\phi_{13}/\partial\mathbf{r}_1$ sa dvočestičnom korelacionom funkcijom $g_2(2,3)$ koja nije jednaka nuli samo onda kada su čestice 2 i 3 zajedno.

Kako je pretpostavljeno da sve 3 čestice nisu zajedno u kontaktu, onda sledi da će ili $\partial\phi_{13}/\partial\mathbf{r}_1$ ili $g_2(2,3)$ biti nula.

3)Treći sabirak iznosi:

$$n\int \frac{\partial \phi_{13}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} [f_1(2) g_2(1,3)] dx_3 = n f_1(2) \int \frac{\partial \phi_{13}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} g_2(1,3) dx_3 \, .$$

Kako ovaj integral predstavlja određen integral, a oblast integracije je ista za sve čestice, to se on može napisati kao integral koji vodi brigu ne o čestici 1 i 3, već o 1 i 2, odnosno imamo:

$$f_1(2)n\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial g_2(1,2)}{\partial \mathbf{p}_1}dx_2 = f_1(2)I(g_2),$$

gde je $I(g_2)$ integral sudara kinetičke jednačine dat izrazom (20). Koristeći operatorski prikaz kinetičke jednačine, izrazi (21), (22), (23) i (24), ovaj gore sabirak možemo napisati kao:

$$f_1(2)I(g_2) = f_1(2)L_1 f_1(1).$$

- Konačno vrednost integrala I_1 dobijamo uzimajući sva tri sabirka:

$$I_1 = -\mathbf{F}_{sr}(\mathbf{r}_1)\frac{\partial f_2(1,2)}{\partial \mathbf{p}_1} + 0 + f_1(2)L_1 f_1(1).$$

- Integral I_2 je matematički identičan integralu I_1 s tim što se u njemu umesto čestice 1 posmatra čestica 2, tako da je:

$$I_2 = -\mathbf{F}_{sr}(\mathbf{r}_2)\frac{\partial f_2(1,2)}{\partial \mathbf{p}_2} + 0 + f_1(1)L_1 f_1(2).$$

- Sada ćemo dobijene vrednosti za ova dva integrala uvrstiti u jednačinu (31), ali tako da izraze sa srednjim silama prebacimo na levu stranu jednačine:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+\mathbf{v}_1\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1}+\mathbf{v}_2\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2}+\mathbf{F}(\mathbf{r}_1)\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}+\right.$$

$$\left.+\mathbf{F}(\mathbf{r}_2)\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2}-\frac{\partial\phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}-\frac{\partial\phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_2}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2}\right)f_2(1,2) \qquad (35)$$

$$=f_1(2)L_1f_1(1)+f_1(1)L_1f_1(2)$$

gde je: **F**(**r**$_i$) = **F**$_0$(**r**$_i$) + **F**$_{sr}$(**r**$_i$) ukupna sila koja deluje na česticu. Izrazi sa desne strane u razvijenoj formi mogu se napisati kao:

$$f_1(2)L_1f_1(1)=f_1(2)\left(\frac{\partial}{\partial t}f_1(1)+\mathbf{v}_1\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1}f_1(1)+\mathbf{F}(\mathbf{r}_1)\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}f_1(1)\right), \quad \text{i}$$

$$f_1(1)L_1f_1(2)=f_1(1)\left(\frac{\partial}{\partial t}f_1(2)+\mathbf{v}_2\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2}f_1(2)+\mathbf{F}(\mathbf{r}_2)\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2}f_1(2)\right),$$

odnosno dobijamo da je:

$$f_1(2)L_1f_1(1)+f_1(1)L_1f_1(2)=$$
$$=\left(\frac{\partial}{\partial t}+\mathbf{v}_1\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1}+\mathbf{v}_2\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2}+\mathbf{F}(\mathbf{r}_1)\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}+\mathbf{F}(\mathbf{r}_2)\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2}\right)[f_1(1)f_1(2)]. \quad (36)$$

- Radi lakšeg pisanja i ovde ćemo uvesti operatore tako da imamo:

$$\frac{\partial}{\partial t}+\mathbf{v}_1\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1}+\mathbf{v}_2\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2}+\mathbf{F}(\mathbf{r}_1)\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}+\mathbf{F}(\mathbf{r}_2)\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2}\mathrel{\hat{=}} L_{12}, \quad (37)$$

$$\frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}+\frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_2}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2}\mathrel{\hat{=}}\theta_{12}. \quad (38)$$

- Druga jednačina lanca, odnosno jednačina (36) u operatorskoj formi, može se napisati na sledeći način:

$$\boxed{(L_{12}-\theta_{12})f_2(1,2)=L_{12}[f_1(1)f_1(2)]}. \quad (39)$$

Integral sudara u formi Bogoljubova

- Za slučaj retkog gasa u aproksimaciji binarnih sudara dobili smo prve dve jednačine lanca BBGKY.
- Za prvu jednačinu imamo:

$$L_1 f_1 = I(g_2), \tag{40}$$

gde su operatori definisani kao:

$$L_1 \mathrel{\hat{=}} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{F} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \right),$$

$$I(g_2) = n \int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \frac{\partial g_2(1,2)}{\partial \mathbf{p}_1} dx_2, \tag{41}$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_0 + \mathbf{F}_{sr} = \mathbf{F}_0 - n\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} f_1(2) dx_2 .$$

- Zaključili smo takođe da sa stanovišta fizičke prirode, korelacija dve čestice kod klasičnog gasa može biti samo njihov sudar. Forma ovog integrala može se prikazati relacijom:

$$I(g_2) = \begin{Bmatrix} 0, & r > r_0 \\ I, & r \le r_0 \end{Bmatrix}, \tag{42}$$

gde vrednost za I treba odrediti u daljem izračunavanju.

- Druga jednačina lanca je:

$$(L_{12} - \theta_{12}) f_2(1,2) = L_{12}[f_1(1) f_1(2)], \tag{43}$$

gde su operatori:

$$\frac{\partial}{\partial t}+\mathbf{v}_1\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1}+\mathbf{v}_2\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2}+\mathbf{F}(\mathbf{r}_1)\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}+\mathbf{F}(\mathbf{r}_2)\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2}\triangleq \mathrm{L}_{12},$$

$$\frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}+\frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_2}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2}\triangleq \theta_{12}.$$

- Kako je integral sudara uvek jednak nuli na rastojanjima većim od dimenzije čestice to sledi da njega možemo izračunati rešavanjem jednačine (43) za mala rastojanja, dakle u oblasti sudara (vidi sliku).
- Ovako dobijen rezultat stavićemo u relaciju (42) i time prva jednačina lanca, odnosno kinetička jednačina (40) postaje zatvorena i rešiva.

- U oblasti sudara mogu se usvojiti *dve aproksimacije* koje odslikavaju specifičnost fizičkih veličina u ovoj oblasti.

1. Prva je da je za tako mala vremena i dimenzije jednočestična funkcija raspodele $f_1(\mathbf{r},\mathbf{p},t)$ u ovoj oblasti nepromenljiva u funkciji od položaja **r** i vremena t.

   - Jednočestična funkcija je po svojoj prirodi funkcija gustine verovatnoće da se čestica nađe u određenom stanju, dakle zavisi od uticaja svih česticama a ne od jedne sa kojom doživljava sudar.
   - Međutim kako se u ovoj oblasti sudarom menja impuls, to nije moguće zanemariti njenu promenu od impulsa. Svakako, taj novi impuls, treba da zadovolji relaciju o održanju impulsa i energije u sudaru te dve čestice.

- To znači da je parcijalna promena f_1 sa vremenom i koordinatom, u desnoj strani jednačine (43), odnosno u operatoru L_{12}, jednaka nuli.

2. Druga aproksimacija koja se može usvojiti u ovoj oblasti sudara je da se u procesu sudara, sile koje potiču od spoljašnjeg polja ili interakcije ostalih čestica sa uočenom, mogu zanemariti.

- Sila kojom dve čestice interaguju u toku sudara određena je relacijom $-\partial\phi_{12}/\partial\mathbf{r}$, a kako je potencijal krutih sfera u ovoj oblasti beskonačan (slika 2 u glavi 1), to je ova aproksimacija opravdana.

- To znači da se u operatoru L_{12} članovi u kojima se pojavljuje ukupna sila **F** mogu zanemariti.

- Sada jednačina (43) postaje:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+\mathbf{v}_1\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1}+\mathbf{v}_2\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2}-\frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}-\frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_2}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2}\right)f_2=0.$$

Koordinata mesta gde se sudaraju je $\mathbf{r}_1 \approx \mathbf{r}_2$.

Impulsi su $\mathbf{p}_1$ i $\mathbf{p}_2$, i u procesu sudara oni se menjaju tako da važi zakon o održanju energije i impulsa.

Sila kojom ove dve čestice deluju jedna na drugu do sudara je ista za obe čestice je ista i iznosi: $-\partial\phi_{12}/\partial\mathbf{r}_1$.

Drugih sila nema te je operator u zagradi upravo totalni diferencijal dvočestične funkcije raspodele:

$$\frac{d}{dt}f_2(x_2, x_1, t)=0.$$

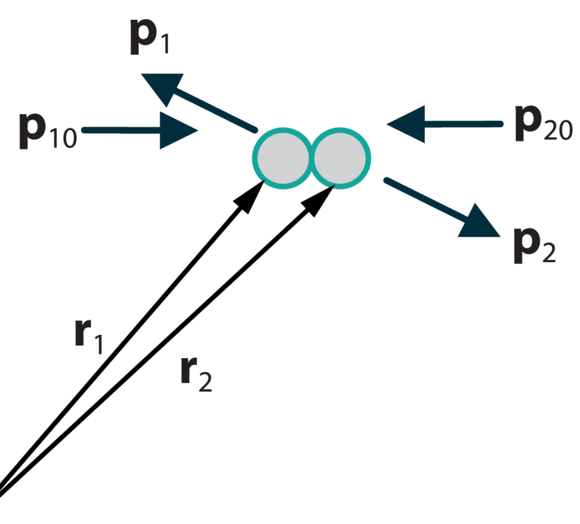
Vrednost dvočestične funkcije raspode se ne menja . Promena u argumentu ne može nastati po koordinatama i vremenu ali može po impulsima zbog sudara. To znači ako znamo vrednost $f_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_{10},\mathbf{p}_{20})$ u trenutku pre sudara, sledi da će njena vrednost biti ista na istom mestu i posle sudara, ali će se zbog sudara impulsi promeniti, odnosno imamo da je:

$$f_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_{10},\mathbf{p}_{20}) = f_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2). \qquad (44)$$

- Ovde je neophodno zadovoljiti zakon o održanju impulsa i zakon o održanju energije:

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_{10} + \mathbf{p}_{20}\,, \qquad (45)$$

$$\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 = \mathbf{p}_{10}^2 + \mathbf{p}_{20}^2. \qquad (46)$$



Prikaz dve čestice u oblasti sudara.

- Značajan rezultat u daljem rešavanju ovog integrala sudara dao je Bogoljubov svojom pretpostavkom da se mogu zanemariti korelacije velikih razmera. To znači da se može zanemariti korelacija između dve čestice sve do trenutka sudara.
- Za stanje pre sudara možemo pisati:

$$f_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_{10},\mathbf{p}_{20}) = f_1(\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_{10})\cdot f_1(\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_{20}) + g_2(1,2), \quad (47)$$

gde je korelacija $g_2(1,2)$ koja se javlja između ove dve čestice u trenutku pre sudara. Aproksimacija Bogoljubova uzima da je ova korelacija jednaka nuli, odnosno da nema nikakve korelacije ove dve čestice do njihovog sudara.

- Koristeći relaciju (44) dvočestična funkcija raspodele posle sudara može se napisati:

$$f_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2) = f_1(\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_{10})\cdot f_1(\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_{20}), \quad (48)$$

gde je veza između ovih impulsa određena zakonima održavanja energije i impulsa datim relacijama (45) i (46).

- Integral sudara, dat relacijom (41), možemo napisati na drugi način u funkciji dvočestične funkcije raspodele $f_2(1,2)$:

$$\mathrm{I}(\mathrm{g}_2) = \mathrm{n}\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial \mathrm{f}_2}{\partial \mathbf{p}_1}\mathrm{dx}_2 - \frac{\partial \mathrm{f}_1}{\partial \mathbf{p}_1}\mathrm{n}\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1}\mathrm{f}_1(\mathbf{p}_2)\mathrm{dx}_2 = \mathrm{I}(\mathrm{f}_2) + \frac{\partial \mathrm{f}_1}{\partial \mathbf{p}_1}\mathbf{F}_{\mathrm{sr}}.$$

- Kao što je rečeno, u oblasti sudara može se zanemariti izraz koji sadrži spoljašnju ili srednju silu, pa imamo da je:

$$\mathrm{I}(\mathrm{f}_2) = \mathrm{n}\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial \mathrm{f}_2}{\partial \mathbf{p}_1}\mathrm{dx}_2 = \mathrm{I}(\mathrm{g}_2).$$

- Sada uvođenjem (48) u ovaj izraz, za vrednost integrala u oblasti sudara konačno dobijamo:

$$\mathrm{I} = \mathrm{n}\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}\left[\mathrm{f}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_{10})\mathrm{f}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_{20})\right]\mathrm{dx}_2, \qquad (49)$$

gde je veza između impulsa pre sudara i posle određena relacijama:

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_{10} + \mathbf{p}_{20} \text{ i } \quad \mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 = \mathbf{p}_{10}^2 + \mathbf{p}_{20}^2. \qquad (50)$$

Integral sudara u ovoj formi poznat je pod nazivom *integral Bogoljubova*.

- Postupak izračunavanja vrednosti za ovaj integral je da se prvo odrede eksplicitne zavisnosti za impulse pre sudara u funkciji impulsa posle sudara.

Zatim se zamene dobijene zavisnosti u integral, i onda obavi njegovo izračunavanje.

Ovako izračunata vrednost integrala, u potpunosti određuje njegovu zavisnost u celoj kinetičkoj oblasti korišćenjem izraza (42).

- Sa teorijskog stanovišta, sa ovako određenim integralom, kinetička jednačina (40) je zatvorena, i može se rešiti po jednočestičnoj funkciji raspodele f_1.

Integral sudara u formi Bolcmana

- Integral sudara u formi Bogoljubova, omogućiće nam da izvedemo integral sudara koji je intuitivno napisao Bolcman. Primenjujemo prethodno dobijenu drugu jednačinu lanca u oblasti sudara:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+\mathbf{v}_1\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1}+\mathbf{v}_2\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2}-\frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1}-\frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_2}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_2}\right)f_2=0.$$

Pomnožićemo levu i desnu stranu ove jednačine sa n i integraliti po dx_2.

Koristićemo rekurentnu relaciju za jednočestičnu funkciju raspodele, odnosno:

$$f_1(1) = \frac{1}{V}\int f_2(1,2)dx_2 \,.$$

Integracijom prvog člana, uzimajući u obzir da je u oblasti sudara jednočestična funkcija nepromenljiva po vremenu, dobijamo:

$$N\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{V}\int f_2(1,2)d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2\right) \approx N\frac{\partial f_1}{\partial t} = 0.$$

Integracija poslednjeg člana daje:

$$n\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_2}\frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{p}_2}d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 = n\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_2}d\mathbf{r}_2 \underbrace{\int \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{p}_2}d\mathbf{p}_2}_{\text{jer je } f_2\Big|_{-\infty}^{+\infty}=0} = 0.$$

Integracija drugog, trećeg i četvrtog člana daje:

$$n\int \left(\mathbf{v}_1 \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{v}_2 \frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{r}_2}\right)\underbrace{d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2}_{dx_2} = \underbrace{n\int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1}\frac{\partial f_2}{\partial \mathbf{p}_1}dx_2}_{=I}.$$

- Uzimajući u obzir aproksimaciju Bogoljubova (48), dobijamo drugačiju formu za integral sudara:

$$I = n\int \left(\mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{v}_2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2}\right)\left[f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_{10})f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_{20})\right]d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2,$$

gde je $\mathbf{r}_1 \approx \mathbf{r}_2$, a veza između impulsa pre i posle sudara data je zakonima o održanju (50).

- Kako se integracija obavlja u oblasti sudara po $\mathbf{r}_2$, a mesto prve čestice određeno je vektorom položaja $\mathbf{r}_1$, to ćemo uvesti smenu promenljivih: $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$.
- Integracija po oblasti sudara za moguće vrednosti vektora položaja $\mathbf{r}$ obavljaće se do granica ove oblasti, jer je integral sudara van nje jednak nuli. Sada parcijalni izvodi u gornjoj zagradi postaju zavisni od $\mathbf{r}$, pa integral možemo napisati:

$$\begin{aligned} \mathrm{I} &= \mathrm{n}\int\left(\mathbf{v}_2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\right)\left[\mathrm{f}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_{10})\mathrm{f}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_{20})\right] \mathrm{d}\mathbf{r}\mathrm{d}\mathbf{p}_2 \\ &= \mathrm{n}\int(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}(\mathrm{f}_1\mathrm{f}_1)\mathrm{d}\mathbf{r}\mathrm{d}\mathbf{p}_2 \end{aligned} \qquad (51)$$

Za rešavanje ovog integrala, u oblasti sudara pogodno je koristiti cilindrični koordinatni sistem sa promenljivim (ρ,θ,z).

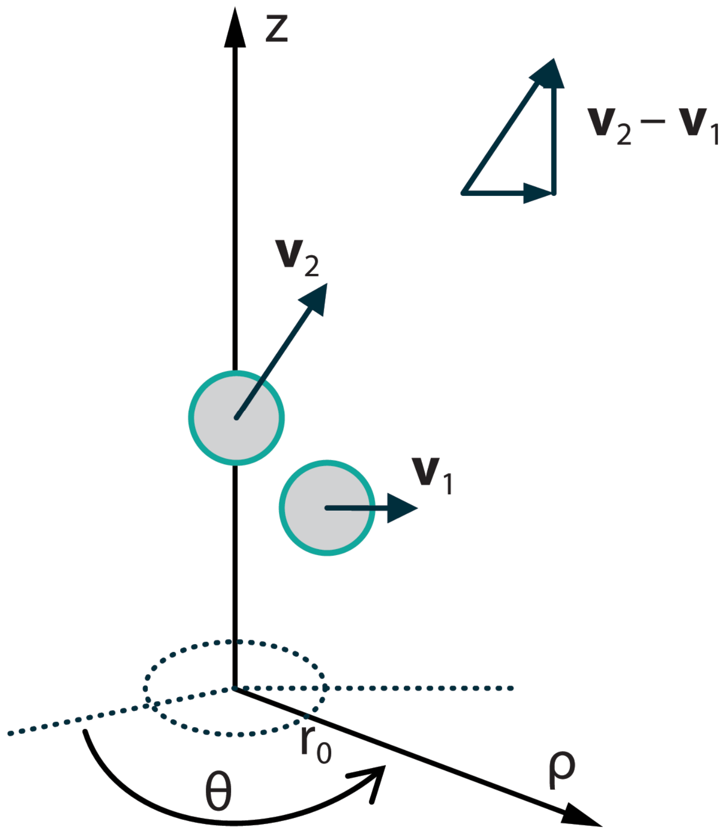
U oblasti sudara integracija se vrši po sledećim vrednostima nezavisno promenljivih: $0 \le \rho \le r_0$, $0 \le \theta \le 2\pi$, $0^- \le z \le 0^+$.

Prelaskom u ovaj koordinatni sistem element zapremine postaje $d\mathbf{r} = \rho d\rho d\theta dz$.

Proizvod jednočestičnih funkcija nije zavisan od **r**, a time ni od z, ali se u intervalu promene ove nezavisno promenljive menja status ovih čestica u smislu da su već doživele sudar ili će ga tek doživeti.

Izraz u zagradi $(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)$, svojim znakom ukazuje da li se već dogodio sudar ili će se tek dogoditi.

Pravac i smer ose z se postavlja saglasno vektoru razlike ovih brzina. Parcijalni izvod u integralu sada će zavisiti samo od promenljive z.



Prikaz rešavanja integrala sudara u cilindričnom sistemu.

- Imamo da je:

$$(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \triangleq |\,\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1\,|\frac{\partial}{\partial z}.$$

Ukoliko je intenzitet razlike brzina takvi da je razlika je pozitivna, čestice su doživele sudar i udaljavaju se jedna od druge napuštajući oblast sudara. U tom trenutku, kako je z osa postavljena u pravcu i smeru razlika njihovih brzina, vrednost za z je nešto veća od nule odnosno $z = 0^+$.

Ukoliko je intenzitet razlike brzina negativan, uzima se apsolutnu vrednost ove razlike jer je vrednost integrala sudara pozitivna. U ovom slučaju radi se o približavanju ove dve čestice u oblasti sudara, pa će one sigurno doživeti sudar. Relativno kretanje čestica je sada u suprotnom smeru od z ose, pa se ovaj događaj dešava za negativne vrednosti promenljive z ali blizu nule, odnosno za $z = 0^-$.

- Integral sudara sada glasi:

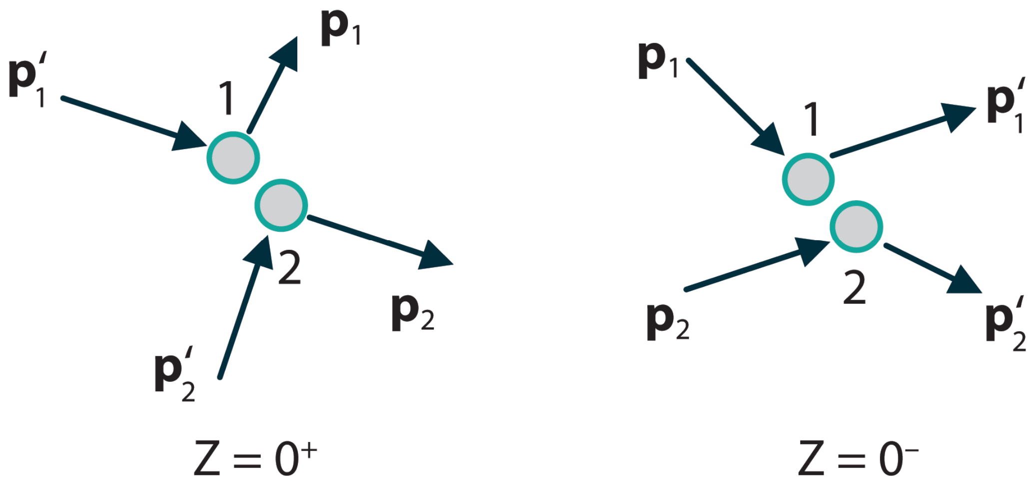
$$I = n\int d\mathbf{p}_2 \, |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \int_0^{r_0} \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\theta \int_{0^-}^{0^+} \frac{\partial}{\partial z}(f_1 f_1) dz. \qquad (52)$$

- Rešenje za integral po promenljivoj z predstavlja vrednost podintegralne funkcije na granicama domena:

$$\int \frac{\partial (f_1 f_1)}{\partial z} dz = f_1 f_1 \Big|_{z=0^-}^{z=0^+},$$

gde je:

$$f_1 f_1 = f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_{10}) f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_{20}). \qquad (53)$$



Prikaz događaja koji odgovaraju graničnim slučajevima za promenljivu z.

- Događaj koji odgovara slučaju $z = 0^+$ je sudar pri kome se od proizvoljnih impulsa koje ove dve čestice mogu imati dobijaju impulsi $\mathbf{p}_1$, i $\mathbf{p}_2$.

- Događaj $z = 0^-$ odgovara sudaru pri kome ove dve čestice pre sudara imaju impulse $\mathbf{p}_1$, i $\mathbf{p}_2$, a posle sudara mogu dobiti neku drugu vrednost za impulse.
- Zakon o održanju impulsa i energije za elastično rasejanje definiše vezu između impulsa pre i posle sudara.
- Za slučaj $z = 0^+$, kako su impulsi pre sudara $\mathbf{p}_1'$, i $\mathbf{p}_2'$, njih stavljamo umesto $\mathbf{p}_{10}$, i $\mathbf{p}_{20}$, pa imamo:

$$\mathrm{f}_1\mathrm{f}_1 = \mathrm{f}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1')\mathrm{f}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_2'),$$

dok za slučaj $z = 0^-$ imamo da su impulsi pre sudara $\mathbf{p}_1$, i $\mathbf{p}_2$ pa za ovaj proizvod jednočestičnih funkcija analogno dobijamo:

$$\mathrm{f}_1\mathrm{f}_1 = \mathrm{f}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)\mathrm{f}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_2).$$

- Zamenom ova dva izraza u relaciju (53), a zatim sve to u relaciju (52), za integral sudara dobijamo:

$$I(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) =$$

$$n\int d\mathbf{p}_2 \,|\, \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 \,|\int_0^{r_0} \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\theta \left[f_1(\mathbf{p}_1')f_1(\mathbf{p}_2') - f_1(\mathbf{p}_1)f_1(\mathbf{p}_2)\right]. \tag{54}$$

- Uz ovaj integral idu zakoni o održanju:

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_1' + \mathbf{p}_2', \tag{55}$$

$$\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 = \mathbf{p}_1'^2 + \mathbf{p}_2'^2.$$

- Dobili smo zatvoren sistem iz koga se može izračunati traženi integral sudara. Iz ovih zakona o održanju vrši se izračunavanje impulsa $\mathbf{p}_1'$, i $\mathbf{p}_2'$ u funkciji od $\mathbf{p}_1$, i $\mathbf{p}_2$.

- Unoseći ovu zamenu u (54) dobijamo mogućnost da se izvrši izračunavanje ovog integrala.

Osobine integrala sudara

- Osobine integrala sudara imaju svoje fizičko značenje:
  - → Slučaj kada je integral sudara jednak nuli odgovara ravnotežnom stanju.
  - → Sudari su odgovorni za relaksacione procese.
- Integral sudara napisan u formi (54) možemo napisati i u funkciji drugih promenljivih: $(\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_2,t)$; $(\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_1',t)$ ili $(\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_2',t)$.

Napišimo integral u sva ova četiri slučaja:

$$I(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, t) =$$

$$n\int d\mathbf{p}_2 \int \rho d\rho \int d\theta \,|\, \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 \,|\, [f_1(\mathbf{p}_1')f_1(\mathbf{p}_2') - f_1(\mathbf{p}_1)f_1(\mathbf{p}_2)]$$

$$I(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_2, t) =$$

$$n\int d\mathbf{p}_1 \int \rho d\rho \int d\theta \,|\, \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 \,|\, [f_1(\mathbf{p}_2')f_1(\mathbf{p}_1') - f_1(\mathbf{p}_2)f_1(\mathbf{p}_1)]'$$

$$I(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1', t) =$$

$$n\int d\mathbf{p}_2' \int \rho d\rho \int d\theta \,|\, \mathbf{v}_2' - \mathbf{v}_1' \,|\, [f_1(\mathbf{p}_1)f_1(\mathbf{p}_2) - f_1(\mathbf{p}_1')f_1(\mathbf{p}_2')]'$$

$$I(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_2', t) =$$

$$n\int d\mathbf{p}_1' \int \rho d\rho \int d\theta \,|\, \mathbf{v}_1' - \mathbf{v}_2' \,|\, [f_1(\mathbf{p}_2)f_1(\mathbf{p}_1) - f_1(\mathbf{p}_2')f_1(\mathbf{p}_1')]^{\cdot}$$

- Naravno zakonom o održanju impulsa i energije određena je veza između ovih impulsa:

$$\mathbf{p}_1' + \mathbf{p}_2' = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, \quad \mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 = \mathbf{p}_1'^2 + \mathbf{p}_2'^2.$$

- Takođe u ovom slučaju važe sledeće jednakosti:

$$\mathrm{d}\mathbf{p}_1 \mathrm{d}\mathbf{p}_2 = \mathrm{d}\mathbf{p}_1' \mathrm{d}\mathbf{p}_2' = \mathrm{d}\mathbf{p}_2 \mathrm{d}\mathbf{p}_1 = \mathrm{d}\mathbf{p}_2' \mathrm{d}\mathbf{p}_1',$$ kao i:

$$|\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| = |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| = |\mathbf{v}_1' - \mathbf{v}_2'| = |\mathbf{v}_2' - \mathbf{v}_1'|.$$

- U daljoj analizi osobina integrala sudara Bolcmana uvešćemo novi integral J($\mathbf{r}_1$,t) na sledeći način:

$$\mathrm{J}(\mathbf{r}_1, \mathrm{t}) = \mathrm{n} \int \varphi(\mathbf{p}_1) \mathrm{I}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathrm{t}) \mathrm{d}\mathbf{p}_1,$$

$$\mathrm{J}(\mathbf{r}_1, \mathrm{t}) = \mathrm{n} \int \varphi(\mathbf{p}_2) \mathrm{I}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_2, \mathrm{t}) \mathrm{d}\mathbf{p}_2,$$

$$\mathrm{J}(\mathbf{r}_1, \mathrm{t}) = \mathrm{n} \int \varphi(\mathbf{p}_1') \mathrm{I}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1', \mathrm{t}) \mathrm{d}\mathbf{p}_1',$$

$$J(\mathbf{r}_1, t) = n\int \varphi(\mathbf{p}_2')I(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_2', t)d\mathbf{p}_2'.$$

- Sabiranjem ova četiri izraza može se odrediti izraz za J($\mathbf{r}_1$,t):

$$J = \frac{n^2}{4}\int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \int \rho d\rho \int d\theta \left|\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1\right| [f_1(\mathbf{p}_1')f_1(\mathbf{p}_2') - f_1(\mathbf{p}_1)f_1(\mathbf{p}_2)] \cdot$$

$$\cdot [\varphi(\mathbf{p}_1) + \varphi(\mathbf{p}_2) - \varphi(\mathbf{p}_1') - \varphi(\mathbf{p}_2')]$$

Koristeći ovaj izraz možemo definisati dve osobine ovog integrala.

- Slučaj kada funkcija $\varphi(\mathbf{p})$ prima sledeće vrednosti: φ = const., φ = c$\mathbf{p}$, φ = c$\mathbf{p}^2$. U ovim slučajevima imamo da je:

$$[\varphi(\mathbf{p}_1) + \varphi(\mathbf{p}_2) - \varphi(\mathbf{p}_1') - \varphi(\mathbf{p}_2')] = 0,$$

zbog zakona o održanju energije i impulsa. Sledi da je vrednost integrala tada $J(\mathbf{r}_1,t) = 0$.

- Druga osobina ovog integrala javlja se kada je funkcija $\varphi(\mathbf{p})$ data sledećim izrazom:

$$\varphi(\mathbf{p}) = -k \ln f_1(\mathbf{p}, t).$$

- Tada integral J dobija sledeću formu:

$$J = -\frac{n^2}{4} k \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \int \rho d\rho \int d\theta |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| [\underbrace{f_1(\mathbf{p}_1')f_1(\mathbf{p}_2')}_{b} - \underbrace{f_1(\mathbf{p}_1)f_1(\mathbf{p}_2)}_{a}] \ln \frac{f_1(\mathbf{p}_1)f_1(\mathbf{p}_2)}{f_1(\mathbf{p}_1')f_1(\mathbf{p}_2')}.$$

- Usvajajući smenu za a i b, dobijamo da je sada ova forma:

$$J = -\frac{n^2}{4}k\int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \int \rho d\rho \int d\theta |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| [b - a] \ln\frac{a}{b}.$$

Za bilo koje vrednosti a i b ovaj izraz uvek ostaje veći ili jednak nuli.

- Znači, ukoliko je $\varphi(\mathbf{p}) = -k\ln f_1(\mathbf{p})$, tada je $J(\mathbf{r}_1,t) \geq 0$.

Fizički značaj navedenih osobina

- Prvo ćemo razmotriti slučaj kad je integral sudara I = 0.

Iz izraza (54) imamo da je integral jednak nuli kada je podintegralna funkcija jednaka nuli, odnosno kada je:

$$f_1(\mathbf{p}_1')f_1(\mathbf{p}_2') = f_1(\mathbf{p}_1)f_1(\mathbf{p}_2).$$

Logaritmovanjem ovog izraza dobijamo da je:

$$\ln f_2(\mathbf{p}_1') + \ln f_1(\mathbf{p}_2') = \ln f_1(\mathbf{p}_1) + \ln f_1(\mathbf{p}_2).$$

Ovu jednakost mogu zadovoljiti funkcije koje imaju sledeći oblik: $\ln f_1(\mathbf{p}) = \alpha$, $\ln f_1(\mathbf{p}) = \boldsymbol{\beta}\mathbf{p}$, $\ln f_1(\mathbf{p}) = \gamma p^2$, što proističe iz zakona o održanju impulsa i energije. Ovde su α, $\boldsymbol{\beta}$ i γ konstante.

Moguće je pokazati da je ovo jedinstveno rešenje. Zato sada možemo napisati opšte rešenje koje zadovoljava ovaj izraz:

$$\ln f_1(\mathbf{p}) = \alpha + \boldsymbol{\beta}\mathbf{p} + \gamma p^2,$$

odnosno imamo:

$$f_1(\mathbf{p}) = \exp(\alpha + \boldsymbol{\beta}\mathbf{p} + \gamma p^2) = a \exp[-b(\mathbf{p} - \mathbf{c})^2],$$

gde je: $\alpha = \ln(a) - bc^2$, $\beta = 2b\mathbf{c}$, $\gamma = -b$. Ovde su a, b i **c** konstante.

→ Kad je integral sudara jednak nuli, dobili smo za raspodelu po impulsima takozvanu pomerenu

Maksvelovu raspodelu. Ona predstavlja slučaj kada se posmatrani sistem kreće u celom sa impulsom **c**.

- Sledeći fizički važan rezultat osobine integrala sudara predstavlja rezultat koji se dobija za promenu entropije sistema, kod koga se može usvojiti aproksimacija binarnih sudara. Poći ćemo od kinetičke jednačine u kojoj je integral sudara u formi Bolcmana:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{F}\frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{p}_1} = I.$$

Ovu jednačinu podelićemo sa f_1, pa dobijamo:

$$\frac{\partial \ln f_1}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial \ln f_1}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{F}\frac{\partial \ln f_1}{\partial \mathbf{p}_1} = I / f_1.$$

Sada ćemo kinetičku jednačinu pomnožiti sa $\ln(f_1)$, a ovu drugu sa f_1. Sabiranjem ove dve jednačine dobijamo:

$$\frac{\partial f_1 \ln f_1}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \frac{\partial f_1 \ln f_1}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{F} \frac{\partial f_1 \ln f_1}{\partial \mathbf{p}_1} = I(\ln f_1 + 1).$$

Poslednju jednačinu pomnožićemo sa $-kn$ i integraliti po $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1$. Za prvi član ove jednačine, posle obavljene integracije dobijamo:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(-kn\int f_1 \ln f_1 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1\right) = \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{dS}{dt}.$$

Kao što smo to pokazali kod jednačine Vlasova, drugi i treći član posle integracije postaju jednaki nuli. Integracijom četvrtog člana dobijamo da je on:

$$-kn\int d\mathbf{r}_1\int (I+\ln f_1 I)d\mathbf{p}_1 = \int d\mathbf{r}_1[\int -knId\mathbf{p}_1 + \int -kn\ln f_1 Id\mathbf{p}_1]$$

$$= \int d\mathbf{r}_1[J(\text{const.}) + J(-kn\ln f_1)] \geq 0$$

Konačno dobijamo da je za gas kod koga se može usvojiti aproksimacija binarnih sudara promena entropije:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0.$$

→ Proces relaksacije sistema ostvaruje se zahvaljujući sudarima.

Opšti izraz za integral sudara

- Rezultat za integral sudara izveden je za slučaj elastičnog rasejanja.
- Za sisteme atoma i molekula interesantni su slučajevi kada je kinetička energija koju čestica dobija usled spoljašnjeg polja dovoljna da dođe do eksitacije atoma ili molekula sudarima. U ovim sudarima neophodno je u zakonu za održanje energije pored kinetičke energije čestice uračunati i ovu energiju pobude pojedinih stanja čestice.
- Koristeći osobine Dirakove funkcije, integral sudara je moguće napisati jedinstvenim izrazom čime je jasnije dato matematičko prikazivanje složene forme integrala sudara koji

u obzir uzima i procese eksitacije elektrona u atomima i molekulima:

$$I(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, t) = n\int d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1' d\mathbf{p}_2' |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \cdot \int_0^{r_0} \rho d\rho$$

$$\cdot \int_0^{2\pi} d\varphi [f_1' f_1' - f_1 f_1] \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1' - \mathbf{p}_2') \delta(\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 - \mathbf{p}_1'^2 - \mathbf{p}_2'^2) \tag{56}$$

U integralu (56) možemo prepoznati geometrijsku karakteristiku sudara. To je tzv. efikasni presek:

$$d\sigma = \int_0^{r_0} \rho d\rho \int_0^{2\pi} d\varphi.$$

- Uvešćemo verovatnoću promene impulsa u sudaru, pri kome čestica 1 odnosno 2 imaju impulse pre sudara $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$, a $\mathbf{p}_1'$, $\mathbf{p}_2'$ posle sudara, ili obrnuto:

$$\begin{aligned}P(\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2,\mathbf{p}_1',\mathbf{p}_2') &\hat{=} n|\mathbf{v}_2-\mathbf{v}_1|d\sigma \\ &\cdot\delta(\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2-\mathbf{p}_1'-\mathbf{p}_2')\delta(\mathbf{p}_1^2+\mathbf{p}_2^2-\mathbf{p}_1'^2-\mathbf{p}_2'^2)\end{aligned}. \quad (57)$$

- Sada izraz za integral sudara postaje:

$$I(\mathbf{p},\mathbf{r},t)=\int d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1' d\mathbf{p}_2' P(\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2,\mathbf{p}_1',\mathbf{p}_2')[f_1' f_1' - f_1 f_1]=I^+-I^-. \quad (58)$$

- Integral koji vodi brigu o »rađanju« čestica sa impulsima $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$ u procesu sudara je:

$$I^+=\int d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1' d\mathbf{p}_2' P(\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2,\mathbf{p}_1',\mathbf{p}_2') f_1' f_1'.$$

U njemu proizvod verovatnoća $f_1'f_1'$ predstavlja verovatnoću za događaj da čestica 1 i 2 u posmatranom trenutku zajedno imaju impulse $\mathbf{p}_1'$, $\mathbf{p}_2'$ pre sudara.

Množenjem ove verovatnoće sa verovatnoćom promene impulsa u sudaru $P(\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2,\mathbf{p}_1',\mathbf{p}_2')$ dobijamo verovatnoću za događaj da smo pre sudara imali navedene impulse, a posle sudara dobili tražene $\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2$.

Integracijom po impulsima: $\mathbf{p}_2$, $\mathbf{p}_1',\mathbf{p}_2'$ gornji izraz određuje brzinu promene gustine verovatnoće $f_1(\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_1,t)$ usled »stvaranja« čestica sa impulsom $\mathbf{p}_1$, odnosno integral I^+.

- Analogno možemo zaključiti da integral:

$$I^- = \int d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1' d\mathbf{p}_2' P(\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2,\mathbf{p}_1',\mathbf{p}_2') f_1\, f_1\,,$$

određuje brzinu promene gustine verovatnoće $f_1(\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_1,t)$ usled »nestajanja« čestica sa impulsom $\mathbf{p}_1$.

- Ovakav prikaz integrala sudara daje mogućnost da važenje izraza (58) uopštimo za sisteme gasova kod kojih dolazi do pobuđivanje pojedinih atoma ili molekula u procesima sudara. U ovim slučajevima uvodi se dopuna u zakonu o održanju energije, odnosno pored kinetičke energije čestice uzima se i energija njenog pobuđenog stanja: $E = p^2/2m + E_\ell$:

$$P(\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2,\mathbf{p}_1',\mathbf{p}_2') \hat{=} n|\mathbf{v}_2-\mathbf{v}_1|d\sigma\cdot\delta(\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2-\mathbf{p}_1'-\mathbf{p}_2')\cdot\delta(E_1+E_2-E_1'-E_2').$$

- Integral sudara (58) možemo napisati u još generalnijoj formi uvođenjem gustine **verovatnoće promene impulsa u jedinici**

vremena, odnosno tzv. **verovatnoće prelaza**, ali samo jedne čestice u procesu sudara:

$$I=\int d\mathbf{p}_2' d\mathbf{p}_1' d\mathbf{p}_2 P(\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2,\mathbf{p}_1',\mathbf{p}_2')[f_1' f_1' - f_1 f_1]$$

$$=\int d\mathbf{p}_1' \{[\underbrace{\int d\mathbf{p}_2 \int d\mathbf{p}_2' P(\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2,\mathbf{p}_1',\mathbf{p}_2') f_1(\mathbf{p}_2')}_{=P(\mathbf{p}_1' \to \mathbf{p}_1)}] f_1(\mathbf{p}_1')$$

$$-[\underbrace{\int d\mathbf{p}_2 \int d\mathbf{p}_2' P(\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2,\mathbf{p}_1',\mathbf{p}_2') f_1(\mathbf{p}_2)}_{=P(\mathbf{p}_1 \to \mathbf{p}_1')}] f_1(\mathbf{p}_1)\}. \qquad (59)$$

Član u prvoj uglastoj zagradi predstavlja integraciju po svim impulsima $\mathbf{p}_2$ i $\mathbf{p}_2'$ proizvoda verovatnoće promene impulsa u sudaru P i jednočestične funkcije f_1 za česticu sa impulsom $\mathbf{p}_2'$.

Fizički P predstavlja događaj da postoji sudar u kome će učestvovati čestica 1 i čestica 2, dok $f_1(\mathbf{p}_2')$ govori o učestvovanju u sudaru čestice sa ovim impulsom. Množenje verovatnoće P sa ovom jednočestičnom funkcijom predstavlja istovremeno dešavanje ova dva događaja.

Tom prilikom, pre sudara, impuls čestice 1 je $\mathbf{p}_1'$, a 2 je $\mathbf{p}_2'$. Integracija po $\mathbf{p}_2$ i $\mathbf{p}_2'$ obezbeđuje da se u procesu sudara uzmu u obzir sve moguće vrednosti za ova dva impulsa, što znači da ova integracija u srednjoj zagradi predstavlja **zapreminsku gustinu prelaza u jedinici vremena jedne čestice u sudaru**, iz stanja sa impulsom $\mathbf{p}_1'$ u stanje sa impulsom $\mathbf{p}_1$, koju ćemo zvati verovatnoćom prelaza i označiti sa $P(\mathbf{p}_1' \rightarrow \mathbf{p}_1)$.

Množenjem ove verovatnoće prelaza sa $f_1(\mathbf{p}_1')$ i integracijom po svim mogućim vrednostima za $\mathbf{p}_1'$ dobijamo integral I^+.

- Analogno, član u drugoj zagradi predstavlja gustinu verovatnoće prelaza u jedinici vremena jedne čestice iz stanja sa impulsom $\mathbf{p}_1$ u stanje sa impulsom $\mathbf{p}_1'$, koju ćemo zvati verovatnoćom prelaza, a označićemo je sa $P(\mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{p}_1')$. Množenje ove verovatnoće prelaza sa $f_1(\mathbf{p}_1)$ i integracijom po svim mogućim vrednostima za impuls $\mathbf{p}_1'$ dobijamo integral I^-.
- Sada integral sudara možemo napisati pomoću verovatnoća prelaza:

$$I = \int d\mathbf{p}_1'[P(\mathbf{p}_1' \rightarrow \mathbf{p}_1)f_1(\mathbf{p}_1') - P(\mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{p}_1')f_1(\mathbf{p}_1)] = I^+ - I^- \quad (60)$$

- Verovatnoće prelaza ne moraju da budu jednake, a slučaj kada su one jednake poznat je kao **princip detaljnog balansa**:

$$\mathrm{P}(\mathbf{p}_1' \to \mathbf{p}_1) = \mathrm{P}(\mathbf{p}_1 \to \mathbf{p}_1') = \mathrm{P}(\mathbf{p}_1 \leftrightarrow \mathbf{p}_1').$$

- Tada integral (60) dobija formu:

$$\mathrm{I} = \int d\mathbf{p}_1' \,\mathrm{P}(\mathbf{p}_1 \leftrightarrow \mathbf{p}_1')[f_1' - f_1], \qquad (61)$$

gde su f_1' i f_1 jednočestične funkcije raspodele u graničnim slučajevima, a izraz u uglastoj zagradi predstavlja promenu jednočestične funkcije. U slučaju ravnoteže ova promena je jednaka nuli, pa je i integral takođe jednak nuli.

- Dobijen izraz za integral sudara (61) iskoristićemo da uopštimo njegovu primenu i na sisteme kod kojih se u istoj oblasti, u termostatu, nalaze istovremeno dva različita gasa koji između sebe mogu da interaguju. To je slučaj tzv. dvočestičnog gasa.

Slučaj elektron-fononskog gasa

- Izraz za binarne sudare elektrona prikazani su integralom sudara Bolcmana, koji je izveden u aproksimaciji malih korelacija. Tom prilikom zanemarili smo korelacije velikih razmera $\widetilde{g}$ koje mogu da postoje između čestica na rastojanjima većim od dimenzija čestice. Ukoliko ove korelacije ne zanemarujemo, u kinetičkoj jednačini za elektronski gas (24), pored integrala sudara $I(g_2)$ imaćemo i integral $\widetilde{I}$, odnosno:

$$L_1 f_1 = I(g_2) + \widetilde{I}. \tag{62}$$

- Može se usvojiti da se sudari između elektrona i fonona češće dešavaju, a da se sudari između elektrona mogu zanemariti. Sa stanovišta elektronskog gasa sledi da se integral $I(g_2)$ može zanemariti, a da korelaciju velikih razmera $\widetilde{I}$, predstavlja korelacija koju elektroni imaju sa fononima. Dakle, integral opisuje interakciju između elektrona i fonona.
- Jednočestična funkcija raspodele u ovoj jednačini je jednočestična funkcija za elektrone, jer se fononi u odnosu na elektrone praktično ne kreću. Za stanja koja su blizu ravnoteže izraz u uglastoj zagradi relacije (61) predstavlja promenu jednočestične funkcije raspodele elektrona u odnosu na ravnotežnu:

$$\Delta f_1 = f_1' - f_1 = (f_0 - f_1),$$

gde je f_0 ravnotežna jednočestična funkcija raspodele elektrona.

- Naime, važi da je:

$$L_1 f_1 = I = I^+ - I^-$$

$$I^+ = \int d\mathbf{p}_1' \, P(\mathbf{p}_1 \leftrightarrow \mathbf{p}_1') f_1' \approx \mathrm{const} \cdot f_1^0 .$$

$$I^- = \int d\mathbf{p}_1' \, P(\mathbf{p}_1 \leftrightarrow \mathbf{p}_1') f_1 \approx \mathrm{const} \cdot f_1$$

što konačno daje

$$L_1 f_1 = -\mathrm{const} \cdot (f_1 - f_1^0) = -\frac{f_1 - f_1^0}{\tau}$$

- Usvojićemo da su verovatnoće prelaza iste i da imaju konstantnu vrednost, tako da sada aproksimacija za izraz (61) može napisati kao:

$$\tilde{I} = -\frac{f_1 - f_0}{\tau}. \tag{63}$$

  τ je konstanta, i u fizičkom smislu predstavlja vreme relaksacije sistema.

  Ovu aproksimaciju sudara nazivamo aproksimacija vremenom relaksacije. Kao što se vidi, ona obezbeđuje je da je integral sudara jednak nuli samo u stanju ravnoteže.
- Dobijeni rezultat možemo uopštiti i na druge slučajeve dvočestičnih gasova (ako se radi o sudaru brzih čestica sa slabo pokretljivim česticama velikih masa):

→ elektron-atomskog (jonskog) i

→ elektron-molekulskog gasa.

- Procena vremena relaksacije sistema τ.

Integral sudara srazmeran je sa:

→ koncentracijom n brzih čestica koje su ovde elektroni,

→ efikasnim presekom za sudara $d\sigma = r^2\pi$ elektrona sa sporim česticama prečnika r, a koje mogu biti atomi, joni, ili fononi (dimenzije elektrona su ovde zanemarene),

→ sa srednjom brzinom elektrona $\overline{v}$ (gde brzinu sporih čestica zanemarujemo), kao i promenom jednočestične funkcije raspodele brzih čestica odnosno elektrona.

$$\widetilde{I} \approx d\sigma \cdot \overline{v}\Delta f_1 n .$$

Poređenjem ovog izraza sa izrazom (63) dobijamo zavisnost vremena relaksacije:

$$\tau \approx \frac{1}{n \cdot d\sigma \cdot \overline{v}}.$$

- Koristeći dobijeni izraz možemo odrediti zavisnost vremena relaksacije od temperature za tri tipa sudara elektrona u zavisnosti od toga o kom gasu se radi.

1. <u>Sudar elektrona sa atomima</u>.

   Primetimo da se ovde ne radi o sudaru dve naelektrisane čestice, već je u pitanju klasičan sudar. Kako rastojanje na kome se dešava sudar, u ovom slučaju predstavlja dimenziju atoma, to efikasni presek za sudar ne zavisi od temperature. Međutim, srednja brzina elektrona zavisi kao: $\overline{v} \approx T^{1/2}$. Sada dobijamo da vreme relaksacije za sistem u kome se elektroni sudaraju sa atomima zavisi od temperature na sledeći način:

$$\tau \approx T^{-1/2}.$$

2. <u>Sudari elektrona sa jonima</u>.

Karakterističan je sudar elektrona sa negativnim jonima, jer će u slučaju pozitivnih jona elektron biti vezan sa jonom. Dakle negativan elektron može prići negativnom jonu do nekog rastojanja r, kada je srednja kinetička energja elektrona jednaka potencijalnoj energiji jona. Tada je:

$$E_p = \frac{ze^2}{4\pi\varepsilon r} = \overline{E}_k = \frac{3}{2}kT,$$

Pošto je $r \approx T^{-1}$, to za efikasan presek dobijamo da je $d\sigma \approx T^{-2}$. Kako je $\overline{v} \approx T^{1/2}$, to vreme relaksacije za sisteme kod kojih se elektroni sudaraju sa negativnim jonima zavisi kao:

$$\tau \approx T^{3/2}.$$

3. <u>Sudar elektronskog gasa sa fononima</u>.

Ovo je klasičan sudar, ali kako je fonon fiktivna čestica koja predstavlja vibraciju čvora kristalne rešetke oko ravnotežnog položaja usled temperature, sledi da će rastojanje r na kome se dešava sudar takođe zavisiti od temperature. Kod oscilatornog kretanja čestice njena potencijalna energija srazmerna je kvadratu rastojanja od ravnotežnog položaja. Kako je energija koju poseduje čestica srazmerna temperaturi to je kvadrat maksimalnog udaljenja čvora kristalne strukture od ravnotežnog položaja r^2 srazmeran temperaturi T. Sada imamo da je efikasni presek $d\sigma \approx T$, a $\overline{v} \approx T^{1/2}$, tako da je zavisnost vremena relaksacije od temperature, kod ovih sistema:

$$\tau \approx T^{-3/2}$$

Kvantni oblik jednačine kinetičkog balansa

Princip rada lasera

- Posmatramo klasičan sistem kod koga je uzrok perturbacije prestao da postoji, i kod koga se uspostavila homogena raspodela u prostoru, dok je raspodela po impulsima počela da liči na Maksvelovu. U tim trenucima još nije uspostavljena ravnoteža po vremenu, što daje $L_1 = \partial/\partial t$.
- Koristeći integral sudara (60) može se napisati kinetička jednačinu, koja je poznata kao **jednačina kinetičkog balansa** ili **Ajnštajnova jednačina prelaza**:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = \int d\mathbf{p}_1' [P(\mathbf{p}_1' \to \mathbf{p}_1) f(\mathbf{p}_1') - P(\mathbf{p}_1 \to \mathbf{p}_1') f_1(\mathbf{p}_1)]. \qquad (64)$$

- Jednačina kinetičkog balansa posebno je značajna kod kvantnih sistema, kojom se mogu opisati kvantni prelazi elektrona u atomskom ili molekulskom gasu, u slučajevima kada se verovatnoća njihovog nalaženja na kvantnom stanju menja u funkciji od vremena.
- U realnom slučaju javlja se splet vrlo bliskih kvantnih stanja oko jednog, koje bi odgovaralo kvantnom stanju E_k za slučaj izolovanog atoma.
- Kako su u ovom prostoru energije kvantnih stanja diskretne, to se u beskonačno malom energetskom intervalu oko E_k, može odrediti $\rho_k(E_k)$, koja predstavlja broj kvantnih stanja sa energijom E_k.
- Tada je verovatnoća da se čestica nađe u kvantnom stanju određenim energijom E_k data izrazom:

$$f_k(E_k) = \rho_k(E_k)\frac{\overline{N}_k}{N}, \tag{65}$$

gde je N ukupan broj čestica.

- Jednačina kinetičkog balansa za kvantne sisteme može napisati koristeći analogiju sa (64), ali uzimajući u obzir da se za razliku od μ -faznog prostora ovde radi o k -prostoru.
- Zato se umesto integracije ovde vrši sumiranje, a umesto jednočestičnih funkcija gustine verovatnoće koristi verovatnoća za nalaženje čestice u željeno kvantno stanje f_k:

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} = \sum_i (P_{i\to k} f_i - P_{k\to i} f_k). \tag{66}$$

$P_{m\to n}$ predstavlja verovatnoću prelaza sa kvantnog stanja m na kvantno stanje n.

- Verovatnoća da se čestica nađe u kvantnom stanju k normirana je na jedinicu, odnosno imamo:

$$\sum_{k} f_k = 1,$$

gde se sumiranje izvodi po svim kvantnim stanjima čestice (k - prostor).

- U stanju ravnoteže, za slučaj kada je ispunjen princip detaljnog balansa, odnosno kada je $P_{i\rightarrow k} = P_{k\rightarrow i} = P_{i\leftrightarrow k}$, iz jednačine (66) dobijamo da je:

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} = \sum_{i} P_{i\leftrightarrow k}(f_i - f_k) = 0,$$

odnosno verovatnoća nalaženja čestice u ravnoteži ista je na svim nivoima:

$$f_i = f_k.$$

- Analogno sa μ -faznim prostorom, ovde imamo da je entropija sistema određena sledećom relacijom:

$$S = -kn\overline{\ln f_k} = -kn\sum_k f_k \ln f_k \ .$$

Koristeći izraz za entropiju, i uslov normiranja, pokazaćemo da se jednačinom kinetičkog balansa u kvantnom obliku, kada je zadovoljen princip detaljnog balansa, takođe mogu opisati relaksacioni procesi. Diferenciranjem po vremenu izraza za entropiju dobijamo:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} = -kn\sum_k \frac{\partial}{\partial t}(f_k \ln f_k) = -kn\left(\sum_k \frac{\partial f_k}{\partial t}\ln f_k + \sum_k \frac{\partial f_k}{\partial t}\right).$$

- Diferenciranjem uslova normiranja dobijamo da je:

$$\sum_k \frac{\partial f_k}{\partial t} = 0,$$

- Unošenjem jednačine kinetičkog balansa u kvantnom obliku, u gornji izraz, dobijamo:

$$\frac{dS}{dt} = -kn \sum_k \ln f_k \left[\sum_i P_{i\leftrightarrow k}(f_i - f_k)\right] = +kn \sum_{k,i} P_{i\leftrightarrow k}(f_k - f_i)\ln f_k$$

$$= \tfrac{1}{2} kn \sum_{k,i} \left[P_{i\leftrightarrow k}(f_k - f_i)\ln f_k + P_{i\leftrightarrow k}(f_i - f_k)\ln f_i\right] \quad .$$

$$= \tfrac{1}{2} kn \sum_{k,i} P_{i\leftrightarrow k}(f_k - f_i)\ln \frac{f_k}{f_i}$$

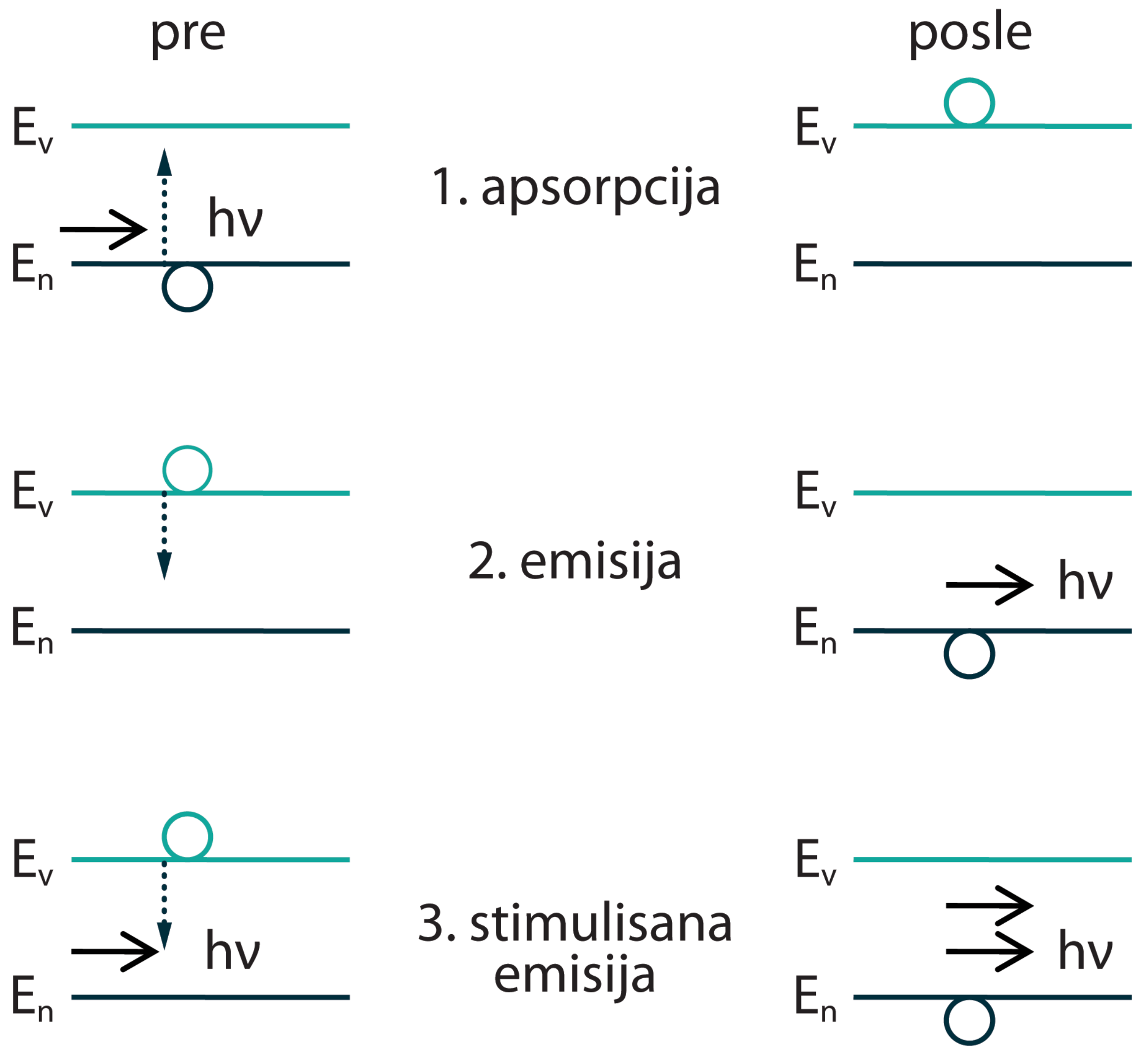
Kako je verovatnoća prelaza pozitivna veličina, to je znak promene entropije određen izrazom:

$$(f_k - f_i)\ln\frac{f_k}{f_i}.$$

- Vrednost ovog izraza je uvek veća ili jednaka nuli, tako da je:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0.$$

- Promena entropije jednaka je nuli kada je $f_k = f_i$, odnosno kada se sistem nalazi u ravnoteži.
- Posmatraćemo slučaj kada se u mnoštvu kvantnih stanja koji se nude elektronu mogu uočiti dva stanja koja su najposećenija elektronima, odnosno može se uzeti da se prelazi elektrona uglavnom dešavaju između ova dva stanja. Viši nivo označen je odgovarajućom energijom E_v, dok je niži nivo označen energijom E_n.



Prikaz mogućih prelaza elektrona kod dvonivoskog sistema.

- Primenićemo kvantni oblik jednačine kinetičkog balansa za ovaj dvonivoski sistem. Posmatranjem promene verovatnoće na nižem nivou, imamo:

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = P_{v \to n} f_v - P_{n \to v} f_n . \qquad (67)$$

- Prelaz koji odgovara apsorpciji fotona srazmeran je fluksu upadnih fotona. Kada se fotoni emituju iz nekog svetlosnog izvora čija je spektralna gustina zračenja poznata ω(ν,T), za verovatnoću prelaza u slučaju apsorpcije može se uzeti:

$$P_{n \to v} \approx A\omega(\nu, T),$$

gde A ne zavisi od temperature.

- Verovatnoća za prelaz koji odgovara emisiji fotona je spontan proces, i ne zavisi od upadnih fotona. Zato se verovatnoća za ovaj prelaz, koji odgovara zračenju, može napisati:

$$P^{z}_{v\to n} \approx Z,$$

gde je Z takođe nezavisno od temperature.

- Prelaz kod stimulisane emisije svakako zavisi od fluksa upadnih fotona, tako da se verovatnoća za ovaj prelaz može prikazati kao:

$$P^{s}_{v\to n} \approx S\omega(\nu, T).$$

- Ukupna verovatnoća za prelaz sa višeg na niži nivo dešava se usled ova dva nezavisna prelaza, pa je ova verovatnoća jednaka zbiru verovatnoće da se desi bilo koji od ova dva događaja:

$$P_{v \to n} \approx Z + S\omega(\nu, T).$$

- Jednačina kinetičkog balansa sada postaje:

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = f_v Z + \omega(\nu, T)[f_v S - A f_n]. \qquad (68)$$

- Razmotrićemo stanje ravnoteže kod ovih sistema. Tada za jednačinu (68) dobijamo:

$$f_v Z + \omega(\nu, T)[f_v S - A f_n] = 0.$$

Odredićemo odnos verovatnoća višeg na prema verovatnoći za niži nivo iz izraza (65) koristeći Fermi-Dirakovu raspodelu u kojoj ćemo usvojiti da je Fermijev nivo mnogo niži od oba ova nivoa, te možemo zanemariti jedinicu:

$$\frac{f_v}{f_n} = \frac{\rho_v}{\rho_n}\frac{e^{-\frac{E_v}{kT}}}{e^{-\frac{E_n}{kT}}} = \frac{\rho_v}{\rho_n} e^{-\frac{E_v - E_n}{kT}} . \qquad (69)$$

Primetimo da je verovatnoća za nalaženje elektrona na višem energetskom stanju manja nego na nižem.

- Za spektralnu gustinu zračenja dobijamo:

$$\omega(\nu, T) = \frac{Z}{A\frac{f_n}{f_v} - S} = \frac{\frac{Z}{A}\frac{\rho_v}{\rho_n}}{e^{\frac{E_v - E_n}{kT}} - \frac{S\rho_v}{A\rho_n}} .$$

- Kao što je rečeno za crno telo ovaj izraz treba da je jednak Plankovoj formuli. Sledi da treba da je:

$$\frac{S\rho_v}{A\rho_n} = 1\text{, odnosno da je } \frac{S}{A} = \frac{\rho_n}{\rho_v}. \tag{70}$$

- Cilj nije određivanje ovih konstanti, već rezultat da koeficijent S, koji je odgovoran za pojavu stimulisane emisije ne može biti jednak nuli. Ovo je potvrda ispravnosti Ajnštajnove pretpostavke.
- Posmatrajmo promenu verovatnoće nalaženja elektrona na nižem nivou. Ukoliko je ova promena veća od nule to znači da imamo emisiju svetlosti jer se u vremenu povećava broj čestica na nižem nivou. Krećemo od uslova:

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} = f_v Z + \omega(\nu, T)[f_v S - A f_n] > 0.$$

Kako je u ovom izrazu prvi sabirak uvek veći od nule, sledi da je ova nejednakost zadovoljena kada je:

$$\frac{f_v}{f_n} > \frac{A}{S}.$$

Koristeći relaciju (69) dobijamo da u neravnoteži treba da bude zadovoljena relacija:

$$e^{-\frac{E_v - E_n}{kT}} > \frac{\rho_n}{\rho_v}\frac{A}{S} = 1.$$

Ova relacija nije ispunjena, jer je $E_v > E_n$.

- Da bi postojala laserska emisija neophodno je da u neravnoteži zauzetost viših nivoa bude viša od zauzetosti nižih, takozvana inverzna populacija. Naravno, to je moguće kada se u sistem spoljašnjom perturbacijom doprema energija, kojom se vrši pobuđivanje ovih viših stanja.

- U literaturi se vrlo često formalno, neophodnost da se kod lasera ostvari inverzna populacija čestica po energetskim nivoima, kaže da temperatura treba da bude negativna.