



Софийски Университет „Св. Климент Охридски“
Катедра по физикохимия, Факултет по химия и фармация

Румен Цветанов Цеков

Класическо и квантово Брауново движение

Автореферат на дисертация за получаване
на научната степен „Доктор на науките“
в професионално направление 4.2 Химически науки (Физикохимия)

Съдържание

Въведение	03
Брауново движение на класически частици	09
Брауново движение и квантова механика	18
Брауново движение на квантови частици	29
Приноси	39
Публикации	41
Участие в научни проекти и конференции	43

София, 2021

Дисертацията е написана на английски език, съдържа 247 страници, като са цитирани 365 литературни източника. Дисертационният труд е базиран на изследвания, отразени в 35 научни публикации, цитирани 180 пъти в научната литература според базата данни SCOPUS. Дисертацията е обсъдена и насочена за защита на заседание на разширен катедрен съвет на Катедрата по физикохимия към Факултета по химия и фармация на СУ „Св. Климент Охридски“, състоял се на 26.04.2021 г.

Научно жури:

Председател: доц. д-р Веселин Димитров Тончев
Рецензенти: чл. кор. проф. дмн Красимир Димитров Данов
проф. дхн Венелин Георгиев Енчев
проф. д-р Аля Витали Таджер
Членове: проф. дхн Борис Симеонов Гълъбов
проф. дхн Иван Панайотов Иванов
проф. дхн Борян Пенков Радоев

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 20.09.2021 г. от 16 ч. в Заседателната зала на Факултета по химия и фармация на СУ „Св. Климент Охридски“. Материалите по защитата са на разположение в Деканата на ФХФ, СУ, бул. „Джеймс Баучер“ 1, стая 107.

Въведение

Методите на неравновесната статистическа механика са основни инструменти за решаване на много теоретични проблеми на съвременната физикохимия, целящи описание на времевата и пространствена еволюция на макроскопските свойства на материята на базата на механичните закони, управляващи движението на молекулите. Този проблем е бил исторически решен по два начина: кинетичната теория на разредените газове и теорията на Брауновото движение. Тези две теории са изиграли основополагаща роля в развитието на статистическата механика и представляват първообраз на всички модерни статистически методи. Главното достижение на кинетичната теория на разредените газове е интерго-диференциалното уравнение на Болцман, което дори в наши дни е ключ към разбиране на поведението на системи от много частици. С помощта на това уравнение всички коефициенти на пренос могат да се изразят чрез молекулни характеристики. За съжаление, обаче, решаването на нелинейното уравнение на Болцман е математически усложнено дори за прости моделни системи. В противовес на кинетичната теория на разредените газове, теорията на Брауновото движение оперира с по-лек математически апарат и дава елегантни решения на много релаксационни проблеми. Тя е първият опит в историята на науката за стохастично моделиране на природните процеси, което определя нейното важно място в теорията на случайните процеси както за физиката, химията и биологията, така и за математиката. На нейна основа са възникнали важни методи за решаване на релаксационни проблеми като теорията на Марковските случайни процеси и стохастичните диференциални уравнения. Приложението на теорията на Брауновото движение е ограничено, обаче, от два основни недостатъка. Първо, тя е феноменологична теория, в рамките на която е невъзможно да се изразят чрез молекулни характеристики кинетичните коефициенти, участващи в описанието на еволюцията на неравновесната системата. Второ, теорията на Брауновото движение постулира тенденцията на системите към равновесие с познато разпределение, което една последователна неравновесна теория трябва да получава сама.

Понастоящем, Брауновото движение е синоним на термичното движение. Методите за неговото описание могат да се разделят най-общо на две групи: вероятностни и стохастични методи. Основната характеристика на вероятностните методи е замяна на сложното механично описание на динамиката на взаимодействие на Брауновата частица с молекулите на околната среда с някои вероятностни предположения относно случайното поведение на частицата. Като резултат се получават прости линейни диференциални уравнения за

еволюцията на главните статистически характеристики на Брауновата частица. Основоположник на вероятностните методи за описание на неравновесните процеси в природата е Айнщайн, който в своята теория на Брауновото движение от 1905 за първи път в историята на науката е въвел вероятностни подходи за статистическо моделиране на неравновесните процеси и така е положил началото на плодотворното развитие и приложение на тази група методи. Като основен вероятностен метод в наши дни се е наложила теорията на Марковските случайни процеси. Главното предположение в тази теория е, че природните процеси могат да се опишат добре с една удобна идеализация, наречена случаен процес без последствие или Марковски случаен процес. Този тип случайни процеси е вторият по сложност в йерархията на случайните процеси, след този с независими реализации. Основната характеристика на Марковските процеси е, че цялата информация за бъдещата еволюция се съдържа в настоящия момент. Сред голямото разнообразие на Марковски процеси съществува един клас, известен като дифузионни процеси, чиито траектории са непрекъснати и за това те намират широко приложение в природните науки. Съгласно теорията на дифузионните случайни процеси, плътността на вероятността удовлетворява уравнението на Фокер-Планк, което е основа за моделиране на много кинетични явления в модерната наука.

Описанието на Брауновото движение с уравнението на Фокер-Планк води до редица важни резултати. Така например, движението на свободна Браунова частица в конфигурационното пространство е Винеров дифузионен процес, а поведението и в импулсното пространство е процес на Орнщайн-Уленбек, който при равновесие се описва с разпределение на Максвел. Теорията на дифузионните процеси описва и Брауновото движение във външно потенциално поле чрез уравнението на Смолуховски, което при равновесие генерира разпределението на Болцман. Накрая, времевата еволюция на плътността на вероятността във фазовото пространство на Брауновата частица се описва с уравнението Клайн-Крамерс, чието равновесно решение е разпределението на Максвел-Болцман. Съществуват методи за получаване от уравнението на Клайн-Крамерс на уравнение, описващо еволюцията на плътността на вероятността в конфигурационното пространство, и резултатът е телеграфно уравнение, което има немарковски характер. Аналогично уравнение се получава и при описанието на турбулентната дифузия, но в случая на адиабатично изключване на бързите процеси, телеграфното уравнение се редуцира до уравнение на Смолуховски. Както се вижда, вероятностните методи водят до резултати, в които рефлектират главните черти на явлениято. Поради тази причина, всяка теория на Брауновото движение трябва да възпроизвежда

результатите представени по-горе. Вероятностните методи, обаче, имат и някои слабости: те се базират на дискуссионни предположения относно характера на Брауновото движение, които могат да са валидни само в ограничени случаи; съществуват редица неопределени константи в получените кинетични уравнения, чиито физически смисъл и оценка са извън компетентността на вероятностните методи; те са подходящи за най-общо описание на Брауновото движение, но не са в състояние да обяснят детайлно процесите водещи до съществуване на явлението. Тези слабости определят въвеждането на феноменологични константи и използването на флукуационно-дисипативни съотношения.

Основната характеристика на стохастичните методи е въвеждане на стохастична апроксимация на динамиката на Брауновото движение. Така, получените стохастични диференциални уравнения могат да послужат за пресмятане на статистическите свойства на Брауновото движение или за извеждане на уравнения за еволюцията на плътността на вероятността, аналогични на тези на Фокер-Планк. Основоположник на тези методи е Ланжвен, който е въвел през 1908 първото стохастично уравнение за описание на динамиката на Брауновото движение. Ланжвен е разделил взаимодействието между Брауновата и флуидните частици на две: сила на триене, която в рамките на класическата хидродинамика се дава с формулата на Стокс, и случайна сила с нулева средна стойност, която се дължи на непрекъснатите удари на молекулите на средата върху Брауновата частица. Решението на уравнението на Ланжвен е една случайна реализация на траекторията на Брауновата частица. Използвайки относително прости предположения за статистическите свойства на случайната сила се получават измерими усреднени резултати за Брауновото движение. Така например, Ланжвен е предположил, че случайната сила и координатите на Брауновата частица са статистически независими случайни величини. Въз основа на това предположение и приравняване на средната кинетична енергия на Брауновата частица към термичната енергия, Ланжвен е получил израз за дисперсията на свободна Браунова частица в конфигурационното пространство, който е по-общ от формулата на Айнщайн, следваща за времена по-дълги от релаксационното време. В обратния случай средно-квадратичното преместване е равно на произведението на термичната скорост и времето. Нещо повече, подходът на Ланжвен дава израз за коефициента на триене, макар и макроскопски. За разлика от вероятностните методи, тук могат да се получат всички статистически характеристики на Брауновото движение, ако се познават свойствата на флукуационната сила. Основен модел за нея

е добре познатият случаен процес, наречен бял шум, който е делта-корелиран Гаусов процес с нулева средна стойност. С развитието на науката идеите на Ланжвен са били обогатени с въвеждането на представи от неравновесната статистическа механика. Класическото уравнение на Ланжвен е било обосновано от по-общи динамични принципи, което е довело до възникването на обобщено уравнение на Ланжвен. Основна трудност за неговото приложение е дефиниране на функцията на паметта, която отчита влиянието на предходни състояния върху настоящото поведение на Брауновата частица. Съществуват различни модели, като е доказано например, че делта-функция на Дирак описва много добре функцията на паметта за Браунова частица, много по-тежка от молекулите на околния флуид. В случай, че функцията на паметта е различна от делта-функция, обобщеното уравнение на Ланжвен не описва Марковски случайни процеси. Полезен модел за функцията на паметта е експоненциално-затихваща функция, който е частен случай на клас от функции, базирани на формализма на рекурентните връзки развит от Ли. Очевидно е, че стохастичните методи описват по-пълно Брауновото движение, но работата с тях не е лесна и изисква специални умения и ерудиция. Както бе отбелязано, съществуват методи за извеждане от стохастични диференциални уравнения на съответни уравнения на Фокер-Планк, както и за извеждане на обобщено уравнение на Фокер-Планк.

Приложението на стохастичните диференциални уравнения в химията и физиката, обаче, е съпроводено от трудности, може би най-важна от които е неточно разграничаване на макроскопската стойност на една физическа величина и нейните флуктуации. На практика много процеси се описват от уравнението на Ланжвен, в чиято интегралната форма съществува една особеност поради наличието на Винеров процес. За разлика от обикновените интеграли, които не зависят от мястото на междинната точка, тук интегралната сума на Риман зависи съществено от нашия избор. В съвременната наука са приети три стандартни стойности за междинната точка във времеви интервал: в левия край (Ито), по средата (Стратонович) и в десния край (Хенги-Климонтович). От математическа гледна точка и трите форми са коректни, но тяхното приложение във физикохимията и създава проблеми. Основната трудност е правилното приписване на физически смисъл на функциите в уравнението на Фокер-Планк, които не са независими, а са свързани чрез флуктуационно-дисипативна теорема. Предимство при избор на Ито е, че равновесната средна стойност на конвективния член е равна на нула и по този начин, то е подходящо за сравнение с аналогични феноменологични модели. От друга страна, изборът на Стратонович зачита стандартните

правилата на традиционната математика. Изборът на Хенги-Климонтович пък е подходящо за термодинамични приложения, тъй като неговият конвективния член е точно пропорционален на градиента на равновесната плътност на вероятността. И трите модела са точни и използването на кой да е от тях е право на свободен избор и удобство.

Възникването на квантовата механика през 1927 променя драстично понятието за движение. Тъй като уравнението на Шрьодингер е параболично частно диференциално уравнение, неговата прилика с дифузията озадачава много учени от самото възникване на квантовата механика. Наистина през 1966 Нелсън успя да изведе уравнението на Шрьодингер от класическа дифузия, но неговият подход страда от сериозен недостатък: систематичната сила в неговото стохастично диференциално уравнение зависи от плътността на вероятността, което е указание за приближение на средното поле. Нещо повече, добре известно е след работите на Ланжвен, че траекторията на една класическа Браунова частица е недиференцируема само поради пренебрегване на инерцията. Следователно, Винеровият процес е една математическа абстракция, описваща приблизително физичното Брауново движение, докато уравнението на Шрьодингер е точно. То е фундаментално за квантовите физика и химия и е предложено за да отрази спорната идея на дьо Бройл, че квантовите частици могат да се проявяват и като вълни, подобно на фотоните на Айнщайн. За съжаление, релацията на дьо Бройл, приписваща дължина на вълната на всяка частица, е заблудила поколения от учени да мислят за електрона като обект, който може да е както частица така и вълна. Корпускуларно-вълновият дуализъм не може да отговори, обаче, на редица физични въпроси. Например, ако електронът е вълна разпределена в пространството, неговият отрицателен заряд трябва да се раздели някак на много малки парченца, но подобни частици с малък дробен заряд никога не са били открити. Нещо повече, когато електронът реши да се локализира отново като частица, съответната работа срещу електростатичното отблъскване между едноименните дробни заряди ще клони към безкрайност. Във втората част на дисертацията ние сме опитали да убедим читателя, че електроните са частици, които могат да извършват и Брауново движение. Приемайки уравнението на Шрьодингер като експериментално потвърдено, ние сме предложили нова интерпретация на квантовата механика, където частиците са точкови по всяко време подобно на класическата механика. Показано е, че квантовата механика се предизвиква само от виртуалните квазичастици, пренасящи фундаменталните взаимодействия. Виртуалните частици са вълни и квазичастици в координатното и импулсното подпространства, съответно, и те са причината за

вълновия характер на квантовата механика, а не точковите частици, които тя описва. Тази физична картина е в съзвучие с съвременната квантова теория на полето.

Въпреки забележителния прогрес в съвременната квантова физика, все още съществуват проблеми свързани с приложението на развитата концепция към по-сложни системи. Като правило, квантовата теория на релаксацията е по-слабо разработена от теорията за равновесие, което не е учудващо, тъй като подобна е ситуацията и в класическата физика. Както бе отбелязано, най-мощната теория за описание на класически релаксационни явления е тази на Марковските случайни процеси. Съществуват опити за развиване на подобна квантова идеализация, например, разпределенията на Глаубер-Сударшан и Хусими, които, обаче, не са така универсални. Най-общият подход към квантовата дисипация е разделянето на една изолирана система на подсистема и околна среда. Уравнението на Шрьодингер описва точно динамиката в изолираната квантова система. Математически то може да се преобразува в уравнение на Лиувил-фон Нойман, което дава алтернативно описание чрез по-общия формализъм на матрицата на плътността. Разделяйки изолираната система на подсистема и околна среда и интегрирайки уравнението на Лиувил-фон Нойман по всички променливи на средата води до получаване на управляващо уравнение за еволюцията на отворената квантова подсистема. Формалното уравнение на Накаджима-Цванциг е най-общото управляващо уравнение, което отчита и немарковски ефекти на памет. Ако се пренебрегнат последните, то се превръща в уравнение на Борн-Марков, което е валидно за слаби взаимодействия на подсистемата със средата. Линдبلاد е наложил допълнително изискване за положителна определеност на матрицата на плътността и така е извел уравнение, носещо сега неговото име. Всички тези квантови аналози на уравнението на Фокер-Планк са фундаментално линейни, но термодинамични аргументи сочат, че точното управляващо уравнение трябва да бъде нелинейно. Поради очевидни математически затруднения, обаче, този подход е приложим за прости системи като свързани хармонични осцилатори. Един начин да се заобиколят трудностите, свързани с много частици, е въвеждане на дисипативно уравнение на Шрьодингер, като например уравнението на Шрьодингер-Ланжвен развито от Костин. Предложени са и други методи, които се базират както на стохастична интерпретация на уравнението на Шрьодингер в теорията за дифузия на квантовото състояние, така и на Ланжвенов тип описание на квантовата динамика в рамките на операторния формализъм на Хайзенберг. В третата част на дисертацията е изведено нелинейно управляващо уравнение, отразяващо правилно ентропията на отворените квантови

системи. В противовес на съществуващите линейни алтернативи, неговото равновесно решение е точната канонична матрица на плътността на Гибс. Съответното нелинейно уравнение за функцията на Вигнер отчита строго термо-квантовата ентропия и се редуцира в случая на силно триене до уравнението на Смолуховски-Бом в конфигурационното подпространство. Последното отразява стохастичната динамика на Бом-Ланжвен, описваща се с функционал на плътността. Получена е релация на Максвел-Хайзенберг, която води до квантово обобщение на класическия закон на Айнщайн за Брауновото движение.

Брауново движение на класически частици

Пълното теоретично описание на термичното движение на една механична подсистема от N частици в произволна среда изисква познаване на динамиката на всички атоми в обединената система, които са в непрекъснато взаимодействие. Когато атомите на подсистемата са достатъчно тежки, тяхната квантова природа може да бъде пренебрегната както в тази част от дисертацията. В рамките на класическата механика, механичната дефиниция на цялата система се задава чрез функцията на Хамилтон H , която зависи от импулсите и координатите на всички атоми. В поредица от статии сме разгледали едно твърдо тяло като термична баня, където неговите атоми могат само да вибрират около равновесните си положения. Ако тези осцилации са малки, функцията на Хамилтон може да се опише добре в рамките на хармоничното приближение. В този случай, частиците на средата са просто хармонични осцилатори и замествайки техните класически траектории в съвместните динамични уравнения за частиците на подсистемата води до получаване на обобщено уравнение на Ланжвен [2, 5]

$$M \cdot \ddot{X} + \int_0^t G(t,s) \cdot \dot{X}(s) ds = -\partial_X (U + \Phi) + F(X,t) \quad (1.1)$$

Тук M е диагоналната $3N \times 3N$ матрица на масите, $X(t)$ е $3N$ -мерния вектор на траекториите на всички частици от подсистемата, $U(X)$ е потенциала на взаимодействие в изолираната подсистема и $\Phi(X)$ е статичния потенциал на взаимодействие на атомите от подсистемата с тези от средата, фиксирани в техните равновесни положения. Както се вижда, стохастичната сила на Ланжвен $F(X,t)$ е мултипликативна и нейната зависимост от X минава през

силите, действащи от частиците на подсистемата върху околната среда. Случайният характер на силата на Ланжвен произтича единствено от непознатото начално състояние на частиците на средата. Прилагайки стриктно разпределението на Гибс към началните механични променливи на средата определя статистическите свойства на силата на Ланжвен. Тя има нулева средна стойност и нейната автокорелационна функция $C_{FF} = k_B T G(t, s)$ удовлетворява втората флукуационно-дисипативна теорема на Кубо за класически системи. Така, само познание за функцията на паметта G е необходимо за пълното стохастично описание с Ур. (1.1) на механичната подсистема, взаимодействаща с хармоничната баня на твърда околна среда. Най-общата теория на паметта се описва чрез формализма на рекурентните връзки. В неговите рамки ние сме предложили модел, наподобяващ златното сечение, който е бил прилаган преди това за описание на Брауново движение в течности и флукуационната хидродинамика [24].

Геометричното Брауново движение е частен случай с мултипликативна сила на Ланжвен и то се използва за описание на финансовите пазари от началото на миналия век. В действителност, дисертацията „Теория на спекулацията“ на Башелие, който е бил докторант на Поанкаре защитил през 1900, предхожда теорията на Айнщайн от 1905. Блек и Шолс са извели през 1973 тяхната знаменита формула за оценяване на опции на акции, на базата на уравнението на Фокер-Планк за геометричното Брауново движение. Най-общо финансовите пазари трябва да се описват строго от обобщеното уравнение на Ланжвен и ние сме приложили модела на златното сечение, заедно с други подобни модели, към динамиката на финансовите пазари [23]. Предполагайки Браунова самоподобност са изведени функциите на паметта и автокорелацията за рентабилността на пазара, които демонстрират осцилаторно-затихващо поведение с дълги времеви опашки, подобно на емпиричните наблюдения. Те са отговорни в частност и за добре познатите вълни на Елиот на пазарните цени. Индивидуалните акции също са обект на описание на обобщеното уравнение на Ланжвен. Те са класифицирани според връзката им с паметта на пазара като тежки, неутрални и леки, притежаващи различен тип автокорелационни функции.

Връщайки се обратно към физикохимията, функцията на паметта в твърдото тяло се определя от всички вибрации. Обикновено, акустичните фонони в твърди тела се описват добре от спектъра на Дебай. Тъй като максималната честота на Дебай е много голяма, съответната функция на паметта се апроксимира много добре с делта-функцията на Дирак,

която е типична за Марковските процеси. Замествайки $G = 2B(X)\delta(t - s)$ в Ур. (1.1), обобщеното уравнение на Ланжвен се превръща в обикновено уравнение на Ланжвен за частиците на класическата подсистема [2, 5]

$$M \cdot \ddot{X} + B(X) \cdot \dot{X} = -\partial_x(U + \Phi) + [2k_B T B(X)]^{1/2} \cdot F(t) \quad (1.2)$$

където $F(t)$ е 3N-мерен бял шум. Тук изразът за $F(X, t)$ трябва да се третира като продукт на Хенги-Климонтович [8]. Важна особеност на Ур. (1.2) е тензорът на триене B , зависещ от положението на частиците. Предполагайки близко-действащи взаимодействия между атомите на подсистемата и средата, ние сме извели една важна релация $(4\pi\rho_m c^3 B)^{1/2} = \partial_x \partial_x \Phi$ свързваща дисипативния тензор на триене с консервативния потенциал на взаимодействие Φ , където ρ_m и c са масовата плътност и скоростта на звука в твърдото тяло, произлизащи от честотата на Дебай. За да изпитаме тази релация, нека разгледаме някои прости примери. Малките вибрации на един атом, адсорбиран на твърда повърхност, се описват с хармоничен потенциал на взаимодействие $\Phi = m\omega_0^2 x^2 / 2$ и собствената честота ω_0 има главен принос в съответния коефициент на триене $b = m^2 \omega_0^4 / 4\pi\rho_m c^3$. Ако разглеждаме десорбция с бариерен потенциал $\Phi = -m\omega_1^2 x^2 / 2$, коефициентът на триене е подобен, но зависи от бариерната честота ω_1 . В случая на повърхностна дифузия, периодичният потенциал на Френкел-Канторова $\Phi = A \cos(2\pi x / a)$ води до коефициент на триене $b = 4\pi^3 \Phi^2 / \rho_m c^3 a^4$, който също е периодичен. Фактът, че b не е константа, е много съществен, тъй като научната литература е пълна с публикации, които описват Брауново движение в модулирани структури с константен коефициент на триене, което е грубо приближение. Валидността на Ур. (1.2) бе разширена и за аморфни твърди тела, които са замръзнали течности [5]. Използвайки идеята за така-наречените моментни нормални моди, моделът беше приложен и за обикновени течности чрез „стапяне“ на аморфната среда по квази-равновесните конфигурации от разпределението на Гибс. Така статичният потенциал Φ се заменя в Ур. (1.2) от условната свободна енергия на средата, която в частност при $N=1$ е еднородна и коефициентът на триене не зависи повече от положението на Брауновата частица, както се очаква при движение в течности.

В класическата физика, еволюцията на плътността на вероятността на дифузионните процеси на Марков се описва с линейното уравнение на Фокер-Планк. Един конкретен пример за това е уравнение то на Клайн-Крамерс

$$\partial_t f + \partial_p H \cdot \partial_x f - \partial_x H \cdot \partial_p f = \partial_p \cdot B \cdot (f \partial_p H + k_B T \partial_p f) \quad (1.3)$$

което описва еволюцията на плътността на вероятността $f(p, x, t)$ във фазовото пространство на импулсите и координатите на всички частиците от подсистемата. Функцията на Хамилтон, съответстваща на Ур. (1.2), е $H = p \cdot M^{-1} \cdot p / 2 + U + \Phi$. Ако B се анулира, Ур. (1.3) се превръща в уравнението на Лиувил, което е еквивалентно на класическата механика на изолираната подсистема. Нещо повече, специалната теория на относителността също може да се третира с Ур. (1.3) чрез съответната модифицирана функция на Хамилтон, предложена от Айнщайн. Релаксационният член от дясната страна определя необратимата еволюция към термодинамично равновесие. Равновесното решение на Ур. (1.3) е каноничното разпределение на Гибс $f_{eq} = \exp(-\beta H) / Z$, където $\beta \equiv 1 / k_B T$ е реципрочната температура. Нормиращият интеграл на състоянието $Z(N, V, T)$ определя равновесната свободна енергия на Хелмхолц $F_{eq} \equiv -k_B T \ln Z = H + k_B T \ln f_{eq}$, която е характеристична функция за подсистемата и съдържа цялата термодинамична информация. Така всеки проблем от класическата статистическа механика и термодинамика може да бъде решен с помощта на Ур. (1.3) по принцип, при задаване на механичната дефиниция посредством специфичната функция на Хамилтон H .

В много приложения е достатъчно да се опише еволюцията на плътността на вероятността $\rho(x, t) \equiv \int f dp$ в конфигурационното подпространство. Интегрирайки подходящо Ур. (1.3) води до съответните еволюционни уравнения от типа на Ойлер

$$\partial_t \rho + \partial_x \cdot (\rho V) = 0 \quad M \cdot (\partial_t V + V \cdot \partial_x V) + B \cdot V = -\partial_x (U + \Phi + k_B T \ln \rho) \quad (1.4)$$

Първото уравнение за непрекъснатостта описва задължителното запазване на пълната вероятност и $V(x, t)$ е хидродинамично-подобната скорост във вероятностното пространство на координатите. Второто уравнение е макроскопски баланс на силите, отразяващ уравне-

нието на Ланжвен (1.2). Така например, последният логаритмичен член е конфигурационната ентропия, чийто градиент е макроскопския образ на стохастичната сила на Ланжвен. Когато триенето е силно, инерционният член може да се пренебрегне по отношение на силата на триене, което води до $V = -B^{-1} \cdot \partial_x (U + \Phi + k_B T \ln \rho)$. Замествайки този израз за хидродинамично-подобната скорост в уравнението за непрекъснатостта води до получаването на самостоятелното уравнение на Смолуховски

$$\partial_t \rho = \partial_x \cdot B^{-1} \cdot [\rho \partial_x (U + \Phi) + k_B T \partial_x \rho] \quad (1.5)$$

Очевидно е, че равновесното решение на уравнението на Смолуховски е разпределението на Болцман, което не се смущава от нееднородността на тензора на триене B . Последният засяга единствено еволюцията към равновесие, но не и крайното равновесно състояние.

Брауновото движение в модулирани структури е важен процес както от гледна точка на академичната наука така и за технологиите. Като правило, дифузионният коефициент демонстрира немонотонна зависимост от размерите, феномен наречен резонантна дифузия. Горинг е установил експериментално през 1973, например, че дифузионният коефициент на нормални алкани в зеолити има минимум при C_8 и максимуми при C_4 и C_{12} . Резонантното Брауново движение на малки клъстери по повърхността на твърди тела е важно за катализа, хетерогенното образуване на зародиши, омокрянето и т.н. В биологията преносът на молекули през високо структурираните биологични мембрани е друг пример за резонантна дифузия. Нашата цел бе да се опише количествено резонантната дифузия възможно най-общо и да се валидира теорията чрез различни приложения в модулирани структури. Основните предположения са, че структурните вибрации са хармонични и дифузионният механизъм е между възлов, докато ефектите на ваканции са от втори порядък на значение. Поради огромната разлика в характеристикните времена на дифузия и молекулни вибрации може да се приложи адиабатично разделяне на бавни и бързи процеси, като последните се разглеждат като степени на свобода при равновесие. През 1978 Феста и д'Аглиано са решили Ур. (1.3) за единична Браунова частица. Техният резултат за дифузионния коефициент $D = k_B T / [b \overline{\exp(\beta\Phi)} \overline{\exp(-\beta\Phi)}]$ отчита нееднородността на коефициента на триене b и потенциала Φ , посредством пространствено усредняване означено с линии отгоре. В случая на стриктно периодичен потенциал с пространствен период a , формулата на Феста-

д'Аглиано се редуцира до специфичната формула на Лифсън-Джаксън, записана тук с отчитане на нашия конкретен израз за коефициента на триене, [3, 4, 9]

$$D = 4\pi\rho_m c^3 a^2 k_B T / \left[\int_0^a (\partial_x^2 \Phi)^2 \exp(\beta\Phi) dx \int_0^a \exp(-\beta\Phi) dx \right] \quad (1.6)$$

която се нуждае допълнително само от модел на статичния потенциал на взаимодействие между подсистемата и околната среда. Тъй като при ниска температура двата интеграла са значими при максимум и минимум на потенциала Φ , съответно, дифузионният коефициент намалява експоненциално с височината на енергетичните бариери, което предвещава закон на Арениус. За отбелязване е фактът, че b участва само в първия интеграл, т.е. нееднородността в триенето е по-важна при потенциалните максимуми отколкото при потенциалните минимуми. За случая на единичен атом, Ур. (1.6) може да се интегрира експлицитно в рамките на модела на Френкел-Канторова и дифузионният коефициент може да се изрази чрез модифицирани функции на Бесел: $D = \rho_m c^3 a^4 / 4\pi^3 A [\beta A I_0(\beta A) - I_1(\beta A)] I_0(\beta A)$ [4]. Тъй като последните клонят при голям аргумент към $\exp(\beta A) / (2\pi\beta A)^{1/2}$, дифузионният коефициент $D = (\rho_m c^3 a^4 / 2\pi^2 A) \exp(-2\beta A)$ се свежда директно до уравнение на Арениус с пред-експоненциален фактор, намаляващ с нарастването на активиращата енергия. В обратния случай при висока температура, дифузионният коефициент се дава от формулата на Айнщайн $D = k_B T / \bar{b}$ с пространствено осреднен коефициент на триене $\bar{b} = 2\pi^3 A^2 / \rho_m c^3 a^4$. За отбелязване е, че въпреки лесното прескачане на енергетичните бариери, дифузионният коефициент продължава да намалява с увеличаване на магнитудите на взаимодействие A между Брауновата частица и околната среда, поради нарастващото триене.

Когато Брауновата частица е димер, движещ се в едно направление по повърхност, периодичният потенциал на Френкел-Канторова $\Phi = 2A \cos(\pi l \cos \phi / a) \cos(2\pi x / a)$ зависи също и от дължината на димера l и ъгъла ϕ , сключен между посоката на движение и димера. Този потенциал предполага резонантна дифузия, тъй като силата на взаимодействие може дори да стане нула при някои геометрични условия. Използвайки го, ние сме описали няколко различни случая на твърди [4], въртящи се [6] и вибриращи [12] димери върху твърди подложки и нашите резултати корелират добре на съществуващи експериментални

наблюдения. Във всички случаи вътрешните степени на свобода на димера (A, l, ϕ) са осреднени подходящо чрез адиабатично квази-равновесно разпределение на Гибс за условната вероятност. Моделът е приложен също и за описание на линейни вериги от N взаимодействащи си Браунови частици, с цел обясняване на наблюденията на Горинг [3, 9]. Дифузията на молекули през зеолити е много важен транспортен процес, който е свързан с кинетиката на абсорбция и каталитичната активност. Регулярната структура от пори в зеолити осигурява желаната селективност чрез контролиран достъп на Брауновите молекули до каталитичните центрове. Тримерното Брауново движение на линейни полимери в зеолити е много сложен процес. За да можем да сведем нещата до модела на Френкел-Канторова, ние сме избрали данни за линейни зеолити като ZSM-12 и LTL, където Брауновото движение е ограничено пространствено в единичен канал в едно направление. Поради формата на каналите, резултатното взаимодействие не е монотонна функция от геометричните параметри на Брауновата частица и зеолита, което е условие за резонантна дифузия. Напълно е възможно да се случи така, че по-дългите алкани да имат по-ниски енергетични бариери отколкото по-късите, което ще доведе до по-бърза дифузия, както е било наблюдавано експериментално от Горинг.

Специфичните параметри на взаимодействие за метиленова група могат да се оценят от данни за дифузията на метан в съответния зеолит. Най-общо структурната периодичност на зеолитния кристал може да се апроксимира с два Фурие компонента. По-късовълновата периодичност отразява атомната структура на зеолита. Тъй като дължините на Si-O и C-C химичните връзки са съизмерими, може да се приеме l за по-малкия период на зеолитния кристал. По-дълговълновата периодичност се дължи на структурата от пори в зеолита. Тъй като коефициентът на триене е пропорционален на квадрата на кривината на потенциала на взаимодействие, очевидно b ще се определя главно от атомната структура на зеолита и ще нараства линейно с нарастване на броя въглеродни атоми в дифундиращите алкани. Обратно, ефективният потенциал на взаимодействие на дифундиращата молекула се определя предимно от структурата от пори [9]. Изчислените дифузионни константи в LTL например, показват периодичен резонантен характер с максимуми при C_6, C_{12}, C_{18} и минимуми при C_3, C_9, C_{15} , които са потвърдени също и експериментално [11]. Детайлното описание на стохастичната динамика позволява определянето на ефекта от някои скрити степени на свобода. Потвърдено е, например, че дифузионният коефициент нараства с твърдостта на веригата, което контрастира на първоначалните очаквания, че гъвкавите молекули ще

се придвижват по-лесно. Този феномен е обяснен с модулиране на фононите на зеолита от вибриращите молекулни връзки, водещо до нарастване на активиращата енергия.

Уравнението на Ланжвен (1.2) може да се приложи и за квантова околна среда. Разглеждайки нейните осцилатори като квантови, силата на Ланжвен $F(t)$ става квантов шум. Неговата спектрална плътност $S_{FF} = (\beta\hbar\omega/2) \coth(\beta\hbar\omega/2)I$ се задава от квантовата флуктуационно-дисипативна теорема, където I е единичен $3N \times 3N$ тензор. Този израз отразява добре-известната формула за енергията на термичните фонони и се редуцира естествено до спектралната плътност на белия шум $S_{FF} = I$ в класическия предел $\hbar \rightarrow 0$. Обръщайки Фурие образа S_{FF} води до получаване на автокорелационната функция на силата на Ланжвен $C_{FF} = \coth(\beta\hbar\partial_t/2)(\beta\hbar\partial_t/2)\delta(t-s)I$, която удобно е записана във формална операторна форма. За компактност на този израз и последващите уравнения, ние сме въвели следния оператор на температурата [30]

$$k_B\hat{T} \equiv \coth(\beta\hat{E}/2)\hat{E}/2 = \cot(\beta\hbar\partial_t/2)\hbar\partial_t/2 \quad (1.7)$$

който се дефинира чрез квантовия оператор на енергията $\hat{E} \equiv i\hbar\partial_t$. Последният ясно показва произхода на квантовите ефекти, тъй като квантовата баня просто доставя енергия на класическата подсистема по по-сложен дискретен начин. Операторът на температурата \hat{T} се редуцира естествено до температурата T в класическия предел, докато развитието в ред $k_B\hat{T} = k_B T - \beta\hbar^2\partial_t^2/12$ показва водещата полукласическа корекция. Понеже квантовата сила на Ланжвен е Гаусова, съответните квантови уравнения на Клайн-Краммерс и Смолуховски следват директно от приложението на теоремата на Фуруцу-Новиков-Донскер [30]. Следователно, Ур. (1.3) и Ур. (1.5) запазват техните структури чрез заместване просто на температурата T с оператора на температурата \hat{T} . Тези уравнения не описват вече Марковски процеси, защото включват времеви производни по-високи от първа. Равновесните решения на квантовите уравнения на Клайн-Краммерс и Смолуховски не зависят от времето и са класическите разпределения на Максвел-Болцман и Болцман, съответно. Това е очакван резултат, обаче, тъй като равновесието настъпва при усредняване за безкрайно дълго време, което отговаря на нулева честота ω , където квантовата сила на Ланжвен има поведение на

класическа. Следователно, квантовата хармонична баня само модулира еволюцията на класическата подсистема към нейното класическо равновесно състояние.

Стохастичното описание чрез Ур. (1.2) се усложнява от редица нелинейности. Разглеждайки една свободна Браунова частица ($U \equiv 0$), уравнението на Ланжвен може да се опрости чрез използване на пространствено-осреднен тензор на триене $\bar{B} = \bar{b}I$, който е диагонален, Очевидно, \bar{b} не зависи от положението на частицата, както и усреднения потенциал $\bar{\Phi} = 0$. Тези приближения опростяват значително математическия проблем и правят възможно използването на Фурие анализ. Така, от равновесната спектрална плътност на скоростта на Брауновата частица $S_{\dot{x}\dot{x}} = \bar{b}\hbar\omega \coth(\beta\hbar\omega/2) / (m^2\omega^2 + \bar{b}^2)$ може да се получи дифузионният коефициент $D = S_{\dot{x}\dot{x}}(\omega=0) / 2 = k_B T / \bar{b}$ при нулева честота, който също се оказва класическия на Айнщайн. Интегралът на спектралната плътност $S_{\dot{x}\dot{x}}$ по ω трябва да даде равновесната термична дисперсия $k_B T / m$ и това определя горната граница на спектъра $\Omega \approx (2\pi\bar{b}k_B T / m\hbar)^{1/2}$ [30]. Както се вижда, тя клони към безкрайност в класическия предел, тъй като всички моди на Фурие са налични в класическата среда с бял шум. Интерпретирайки Ω като максималната честота на удари показва, че най-малкият възможен среден свободен пробег на Брауновата частица е ограничен от квантовата околна среда. Той се скалира с фактора $(\hbar / \bar{b})^{1/2}$, който често се среща в теорията на Брауновото движение в квантова среда. Изразявайки сега коефициентът на триене $\bar{b} = \hbar / \lambda^2$ чрез средния свободен пробег λ , се получава един пример за квантово триене в газове [21].

Накрая, ще завършим тази част от дисертацията с описанието на един стохастичен феномен от живата природа, където миграцията на живи клетки се описва добре със законите на Брауновото движение. Докато последното се дължи на термичните флуктуации в околната среда, движението на клетки е свързано с тяхната виталност и активен транспорт. Изследвали сме теоретично движещата сила на миграцията на клетки и сме предложили модел за тяхното Брауново движение [22]. Като следствие се яви една друга ефективна температура, която сме нарекли темперамент на живите клетки θ . Последният е важен биофизичен параметър, описващ стремежа за движение на живите биологични обекти, по аналогия на температурата, която диктува Брауновото движение на неживи обекти. В този контекст е интересен отговорът на въпроса „Колко е осмотичното налягане на живите рибки в един аквариум?“. Ако клетките са мъртви, темпераментът θ съвпада с термичната енергия $k_B T$. Чрез обобщеното уравнение на Ланжвен (1.1) сме изследвали миграцията на клетки

и сме проучили възможността да се опише тяхната памет чрез концепцията за Браунова самоподобност [24]. В рамките на Марковското приближение са получени витални уравнения на Клайн-Крамерс и Смолуховски, където термичната енергия е заменена от температурата θ . Така, равновесното разпределение на Максвел-Болцман описва също и плътността на вероятността за скоростта и положението на живите клетки. С помощта на формулата на Феста-д'Аглиано (1.6) е предложен евристичен израз за дифузионния коефициент на клетка върху структурирана повърхност, известен като дуротаксис.

Брауново движение и квантова механика

Век след откриването на квантовата механика все още се правят опити тя да бъде получена от Брауновото движение. Причина за това е априори вероятностния характер на квантовата механика и параболичната форма на уравнението на Шрьодингер, която наподобява дифузия с имагинерен дифузионен коефициент [28]. Тъй като последното описва механичната подсистема във вакуум, няма атоми в околната среда и обобщеното уравнение на Ланжвен (1.1) се редуцира при $\Phi \equiv 0$ до уравнението на Нютон $M \cdot \ddot{X} = -\partial_x U$ за изолираната подсистема. Липсата на атоми, обаче, не означава, че вакуумът е празен. Съгласно квантовата теория на полето във вакуума има виртуални фотони, които носят нулевата енергия. Разглеждайки един електрон във вакуум съществува и друг начин за дисипация на енергията му чрез излъчване на електромагнитна радиация. Способността на квантовите фотони да се разпространяват свободно във вакуума прави последния силно-дисипативна среда. В първо приближение, радиационното триене може да се опише със силата на Абрахам-Лоренц, която трябва да се компенсира от квантова сила на Ланжвен произхождаща от флуктуации на нулевата енергия [25]. Така получаваме отново обобщено уравнение на Ланжвен $m\ddot{X} - e^2\ddot{X}/6\pi\epsilon_0c^3 = -\partial_x U + F$, което не описва, обаче, Марковски процес, тъй като силата на триене зависи от втората производна на скоростта на електрона. Спектралната плътност на флуктуационната сила $S_{FF} = (e^2\omega^2/6\pi\epsilon_0c^3)\hbar\omega$ следва от квантовата флуктуационно-дисипативна теорема при абсолютната нула. Както се вижда, квантовата сила на Ланжвен не е бял шум и има релативистичен произход, защото тя се нулира при безкрайна скорост на светлината c , която е заместила скоростта на звука в коефициента на триене. Тъй като обобщеното уравнение на Ланжвен става линейно при $U \equiv 0$, ще

разгледаме по детайлно един свободен електрон. Използвайки стандартно Фурие преобразуване към това уравнение води до получаване на равновесната спектрална плътност на скоростта на електрона $S_{\dot{x}\dot{x}} = \hbar\omega\tau_0 / m(\omega^2\tau_0^2 + 1)$, където характерното време на емисия на фотон от движещ се електрон $\tau_0 \equiv e^2 / 6\pi\epsilon_0 mc^3$ е изключително малко, от порядъка на една йокто-секунда. Тъй като $S_{\dot{x}\dot{x}}(\omega = 0) = 0$, класическият дифузионен коефициент също е равен на нула, което се дължи на нулевата температура на вакуума. Интегралът на $S_{\dot{x}\dot{x}}$ по ω е разходим, което показва, че тук също има максимална честота, подобна на тази на Дебай, която сега е честотата на трептящото движение $\Omega = 2mc^2 / \hbar$. Понеже производените $\Omega\tau_0 = e^2 / 3\pi\epsilon_0\hbar c$ е от порядъка на малката по стойност константа на фината структура, спектралната плътност на скоростта се опростява допълнително и $S_{\dot{x}\dot{x}} = \hbar\omega\tau_0 / m$ става директно-пропорционална на нулевата енергия $\hbar\omega/2$. Интегрирайки този израз по ω води до получаване на дисперсията на скоростта $\sigma_{\dot{x}}^2 = e^2 c / 3\pi^2\epsilon_0\hbar$ на един електрон във вакуум при $T = 0$, която е универсална, релативистична и квантова. Следователно, скоростта на трептящото движение на свободен електрон във вакуум е един порядък по-ниска от скоростта на светлината c и един порядък по-висока от тази на орбиталния електрон в атома на водорода. Описаният тук релативистичен квантов модел е в основата на стохастичната електродинамика, която го разглежда като основополагащ за квантовата механика. Като сме анализирали, обаче, този модел на Брауновия емитер [25, 30] води до уравнения на Клайн-Крамерс и Смолуховски с обобщен квази-релативистичен оператор на коефициента на триене $\hat{b} = -e^2\partial_t^2 / 6\pi\epsilon_0 c^3$, вместо до уравнението на Шрьодингер. Тъй като \hat{b} действа във времето, подобно на оператора на температурата \hat{T} , те не засягат равновесните решения. Нещо повече, уравненото на Шрьодингер е валидно и за незаредени частици, които не могат да излъчват електромагнитна радиация. Разгледаният тук Браунов модел, обаче, посочва бързото релативистично трептящо движение, което е силно нерегулярно и стохастично, като възможен първоизточник на квантовата механика.

Квантовата механика е вероятностна теория и затова е по-естествено да се преформулира в термините на хидродинамично-подобните уравнения за плътността на вероятността, подобно на Ур. (1.4). Още през 1927 Маделунг е трансформирал уравнението на Шрьодингер за единична частица в хидродинамични уравнения на Ойлер. Използвайки неговото представяне на вълновата функция $\psi = \rho^{1/2} \exp(iS / \hbar)$, което отчита и правилото на

Борн за плътността на вероятността, уравнението на Шрьодингер може да се приведе в следните хидродинамично-подобни уравнения [1, 19, 29]

$$\partial_t \rho + \partial_x \cdot (\rho V) = 0 \quad M \cdot (\partial_t V + V \cdot \partial_x V) = -\partial_x (U + Q) \quad (2.1)$$

където хидродинамично-подобната скорост $V \equiv \hbar M^{-1} \cdot \partial_x S$ се получава от градиента на фазата S на вълновата функция. Квантовият потенциал на Бом $Q \equiv -\hbar^2 \rho^{-1/2} \partial_x \cdot M^{-1} \cdot \partial_x \rho^{1/2} / 2$ очевидно сам отчита всички квантови ефекти. Сравнявайки Ур. (2.1) с Ур. (1.4) разкрива някои особености на квантовия вакуум като среда. Както се очаква, липсва потенциал на взаимодействие Φ , а отсъствието на сила на триене говори срещу радиационния механизъм. От друга страна, термичната свободна енергия е заместена с квантовия потенциал в Ур. (2.1). Очевидно, Q има породен характер [26], защото в противовес на обичайните потенциали той е функционал на плътността на вероятността ρ . Тъй като средната стойност на квантовия потенциал е пропорционална на информацията на Фишер, някои учени, включително и Бом, го наричат информационен потенциал. За сравнение, класическата ентропия също има породен характер и е свързана директно с информацията на Шанон. В термодинамичен аспект, квантовият потенциал представлява енталпията на подсистемата в квантовия вакуум при абсолютната нула, която е характеристична функция при постоянна ентропия. Така неговият градиент $\partial_x Q = \partial_x \cdot \Pi / \rho$ определя тензора на налягането на Маделунг, $\Pi = -\hbar^2 \rho M^{-1} \cdot \partial_x \partial_x \ln \rho / 4$, който е квантов аналог на добре познатия тензор $k_B T \rho I$ на термичното осмотично налягане от Ур. (1.4).

Търсейки стохастичната динамика скрита зад Ур. (2.1), най-естествено е да се въведат стохастични уравнения на Ойлер във вероятностното пространство, движени от флуктуации на нулевата енергия [29, 32]. Бързото и нерегулярно трептящо движение на леките квантови частици може да причини турбулентност на хидродинамично-подобните уравнения. Така разкрихме турбулентния характер на тензора на Маделунг, който се разпада на скаларно налягане и тензор на напреженията на Рейнолдс $\Pi = pI + \rho M^{1/2} \cdot V' M^{1/2} \cdot V'$. Квантовото налягане $p = -\hbar^2 \partial_x \cdot M^{-1} \cdot \partial_x \rho / 4$ се определя от оператора на кинетичната енергия, действащ върху плътността на вероятността, и с негова помощ може да се изчисли локално-

средната сила $-\partial_x p / \rho$ в Ур. (2.1), която е макроскопски образ на квантовата сила на Ланжвен [27]. Тензорът на Рейнолдс е диаден и $V' \equiv -\hbar M^{-1} \cdot \partial_x \rho / 2\rho$ представлява локално-средната турбулентна скорост. Забележително, нейният поток $\rho V' = -\hbar M^{-1} \cdot \partial_x \rho / 2$ се описва със закона на Фик с квантовия дифузионен тензор на Нелсън $\hbar M^{-1} / 2$, което потвърждава, че квантовата турбулентност има Браунов характер. Наистина, прилагайки квантовия оператор на импулса $\hat{p} \equiv -i\hbar \partial_x$ върху вълновата функция в представяне на Маделунг, се получава изразът $\hat{p}\psi = M \cdot (V + iV')\psi$. Тъй като V е локално-средната ламинарна скорост на квантовия поток на вероятността, става ясно, че кинетичната енергия в уравнението на Шрьодингер е сума от енергиите на ламинарно и турбулентно движение. Това разпадане отново е илюстрация на разделянето на бавни и бързи променливи, където последните са усреднени с времевата скала на Ω^{-1} по процедурата на Фавър [29]. Например, разглеждайки атома на водорода, ламинарният компонент на скоростта $V = 0$ е равен на нула, защото стационарната вълнова функция е реална и $S = 0$. Следователно противно на модела на Бор, 1s електронът не извършва насочено движение, а просто трепти стохастично и неговата траектория рисува електронния облак, докато кинетичната му енергия е чисто турбулентна.

Квантовата хидродинамика на Маделунг описва еволюцията на плътността на вероятността само в конфигурационното подпространство, която следва от уравнението на Вигнер-Лиувил във фазовото пространство, подобно на генетичната връзка между Ур. (1.3) и Ур. (1.4). Следователно, по-пълното разбиране изисква разкриване на стохастичната динамика скрита зад по-общото уравнение на Вигнер-Лиувил [33, 34]. За простота ще разгледаме първо атома на водорода, съставен от един електрон и един протон с маси m_1 и m_2 , съответно, но заключенията ще бъдат обобщени след това. Съответстващото уравнение на Шрьодингер $i\hbar \partial_t \psi = -\hbar^2 \partial_{x_1}^2 \psi / 2m_1 - \hbar^2 \partial_{x_2}^2 \psi / 2m_2 + u_{12}\psi$ описва еволюцията на пълната вълнова функция $\psi(x_1, x_2, t)$ за положенията x_1 и x_2 на електрона и протона, съответно, където потенциалът на взаимодействие на Кулон $u_{12} \equiv -e^2 / 4\pi\epsilon_0 |x_1 - x_2|$ се задава от елементарния заряд e и диелектричната константа на вакуума ϵ_0 . Последната отново сочи, че вакуумът не е нищо. Тъй като в класическата механика няма вълнова функция, подходящо е да се използва функцията на Вигнер $W(p_1, x_1, p_2, x_2, t)$, която е квази-вероятностна плътност във

фазовото пространство на частиците, а p_1 и p_2 са импулсите на електрона и протона, съответно. Посредством трансформацията на Вигнер-Вейл могат да се изчислят всички статистически характеристики в квантовата механика. Функцията на Вигнер е удобен инструмент и съответните маргинални разпределения в координатното и импулсното подпространства съвпадат точно с решенията на уравнението на Шрьодингер. Еволюцията на функцията на Вигнер следва директно от уравнението на Шрьодингер и удовлетворява уравнението на Вигнер-Лиувил. За удобство на по-нататъшния анализ е важно потенциалът на взаимодействие u_{12} да бъде представен чрез неговия Фурие образ, при което уравнението Вигнер-Лиувил придобива една важна и съществена форма на интеграл на ударите [34]

$$\partial_t W + p_1 \cdot \partial_{x_1} W / m_1 + p_2 \cdot \partial_{x_2} W / m_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^2 \exp[ik \cdot (x_1 - x_2)]}{\varepsilon_0 i \hbar k^2} [W(p_1 + \hbar k / 2, x_1, p_2 - \hbar k / 2, x_2, t) - W(p_1 - \hbar k / 2, x_1, p_2 + \hbar k / 2, x_2, t)] d^3(k / 2\pi) \quad (2.2)$$

Изведнъж, физиката зад уравнението на Шрьодингер става видима. Изразът в големите скоби описва пренос на импулс $\hbar k$ от протона към електрона чрез единичен фотон. Другият член в интеграла на ударите в Ур. (2.2) представлява действащата сила отнесена за единица обменен импулс, т.е. характерната честота на фотонен обмен. Отношението на честотата на ударите към собствената честота на фотона е равно на константата на фината структура. Интегрирането по положителни и отрицателни вълнови вектори k отчита преноса на импулс и в двете посоки. Импулсът на фотона $\hbar k$ е единствената квантова величина в Ур. (2.2), докато точковите заряди не са квантови частици и не се разпространяват като вълни. Те просто плуват в морето на квантовите фотони. Тази реалистична картина съответства добре на квантовата теория на полето, която твърди, че фундаменталните сили на взаимодействие се пренасят от квантови виртуални частици. Веднъж, когато една класическа частица попадне в полето на виртуалните частици, тя придобива квантови свойства поради взаимодействието. Пропагаторът на Файнман за виртуалните фотони може лесно да се разпознае в израза $-1/k^2$ от Ур. (2.2). Последният изглежда не квантов, поради нулевата маса на фотона в покой, и стационарен, тъй като ефектите на електромагнитно закъснение са пренебрегнати в уравнението на Шрьодингер. Очевидно, фотонът е вълна в координатното подпространство, но се държи като квазичастица в моментното подпространство, както е

доказано от Айнщайн. Следователно, виртуалните частици са причината за вълновия характер на квантовата механика. Пропагаторът на Файнман описва виртуални частици на всички фундаментални взаимодействия и Ур. (2.2) може лесно да се обобщи за гравитацията и силните взаимодействия. Това е причината, защо всички фундаментални взаимодействия затихват обратно пропорционално на разстоянието между точковите частици. Най-общо виртуалните частици пренасят както енергия така и импулс, които генерират съответно потенциалите на фундаменталните взаимодействия и квантовото трептящо движение.

От много години преходът от уравнението на Вигнер-Лиувил към класическото уравнение на Лиувил доказва генетичната връзка между квантовата и класическата механика. Ако импулсът на точковите частици е много по-голям от кванта на виртуалните частици, изразът в скобите на Ур. (2.2) може да се развие в ред по степените на $\hbar k$. Запазвайки само водещите членове се получава класическото уравнение на Лиувил. Така, важноста на квантовите ефекти зависи от импулса на точковите частици, а не само от тяхната маса. Естествено, тежките частици имат голям импулс и при ниски скорости и това е причината, че те често да се описват добре от класическата механика. Очевидно е, че свободният електрон ще се описва от класическото уравнение на Лиувил, тъй като без взаимодействия няма и виртуални частици. Така неговата траектория $X = X_0 + P_0 t / m$ ще нараства линейно с времето. За да фиксираме електрона в неговото начално положение, обаче, ние трябва да приложим първоначално един силен привличащ потенциал в X_0 . Съгласно Ур. (2.2) този начален потенциал ще генерира удари с импулс $\pm \hbar k / 2$, които ще стохастизират импулса на електрона. Изключвайки началния потенциал при $t = 0$, електронът ще се разлети като свободна частица с начален импулс, получен при ударите с фотони с $\langle P_0 \rangle = 0$. Тъй като няма корелация между началните променливи $\langle X_0 P_0 \rangle = 0$, еволюцията на дисперсията на положението на свободния електрон $\sigma_x^2 = \sigma_x^2(0) + \sigma_p^2(0)t^2 / m^2$ ще нараства квадратично с времето. Поради свойствата на Фурие преобразованието, началото средно-квадратично отклонение на импулса $\sigma_p(0) = \hbar \sigma_k(0) / 2 = \hbar / 2 \sigma_x(0)$ се определя от ширината $\sigma_x(0)$ на началния потенциал, което подчертава и проблема с измерванията в квантовата механика. Така, функцията на Вигнер за свободния електрон ще е Гаусова разпределителна функция, която ще се разпръсква по познатия закон $\sigma_x^2 = \sigma_x^2(0) + (\hbar t / 2m)^2 / \sigma_x^2(0)$. Като следствие от свойствата на Фурие трансформацията, съотношенията на Хайзенберг се спазват по всяко време.

Средно-квадратичното отместване на електрона σ_x удовлетворява динамичното уравнение $m\ddot{\sigma}_x = \hbar^2 / 4m\sigma_x^3$, което следва директно и от Ур. (2.1). То е било въведено в математиката за първи път от Ермаков през 1880.

Понеже фундаменталните взаимодействия са адитивни, пълната потенциална енергия $U = \sum u_{ij}$ е сума от двучастичкови компоненти. Така, многочастичковият проблем се свежда до същата физична картина, резултат от дискретните преносители на взаимодействията. Нека разгледаме сега общия случай на система от N частици с $3N$ -мерни вектори на положението x и импулса p , съответно. Фурие образът $\tilde{U}(k)$ на потенциала на взаимодействие дефинира пълния пропагатор на виртуални частици, но представлява също така и плътността на енергията на взаимодействие, разпределена по техните импулси. Уравнението на Вигнер-Лиувил описва еволюцията на функцията на Вигнер и традиционно се записва като оператор на потенциалната енергия $\partial_t W + p \cdot M^{-1} \cdot \partial_x W = 2U_{\text{Im}}(x + i\hbar\partial_p / 2)W / \hbar$. То може да бъде представено, обаче, като $\partial_t W + p \cdot M^{-1} \cdot \partial_x W = 2W_{\text{Im}}(p + i\hbar\partial_x / 2, x, t)U / \hbar$ и тази алтернативна форма символизира ударите в Ур. (2.2). Изразявайки потенциала U чрез съответния Фурие интеграл води, след някои преобразувания, до класически изглеждащо уравнение

$$\partial_t W + p \cdot M^{-1} \cdot \partial_x W = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{U} \partial_x \exp(ik \cdot x) \cdot \partial_p W_k d^{3N}(k / 2\pi) \quad W_k \equiv \int_{-1/2}^{1/2} W(p + \xi\hbar k, x, t) d\xi \quad (2.3)$$

Както очакваме квантовите ефекти се дължат само на импулса на виртуалните частици $\hbar k$, които стохастизират импулса на масовите точки. Нормализираната плътност на вероятността W_k предлага алтернативна интерпретация като усредняване на ударите на виртуалните частици върху реалните частици по случайни фази. Произведението $\tilde{U}(k)W_k(p, r, t)$ е от Бейсов тип и представлява съвместното разпределение на енергията на взаимодействие по импулсите на виртуалните частици във фазовото пространство на точковите частици. Отново, когато $p \gg \hbar k / 2$, то $W_k \approx W$ и Ур. (2.3) се редуцира до класическото уравнение на Лиувил $\partial_t W + p \cdot M^{-1} \cdot \partial_x W = \partial_x U \cdot \partial_p W$, но точността на този преход зависи силно от разпределението на енергията по Фурие компоненти. Неочакваната валидност на това уравне-

ние за хармонични осцилатори се дължи на факта, че виртуалните частици също са хармонични вибрации. Следователно поради линейността на динамичните уравнения няма преплитане на моди. Както в случая на свободна частица, квантовите ефекти при хармоничния осцилатор се дължат на началните условия. Например, отместването на един осцилатор със собствена честота ω_0 е $X = X_0 \cos(\omega_0 t) + P_0 \sin(\omega_0 t) / m\omega_0$. Ако началните положение и импулс на осцилатора не са корелирани, то дисперсията на отместването се изразява чрез израза $\sigma_x^2 = \sigma_x^2(0) \cos^2(\omega_0 t) + \sigma_p^2(0) \sin^2(\omega_0 t) / m^2 \omega_0^2$. Флуктуациите на импулса могат да се изразят отново от началния позициониращ потенциал като $\sigma_p(0) = \hbar \sigma_k(0) / 2 = \hbar / 2 \sigma_x(0)$. В случая на стационарно решение, съответната дисперсия на отместване се редуцира до добре познатия израз $\sigma_x^2 = \hbar / 2m\omega_0$. Пълната енергия на осцилатора се инжектира от началния потенциал по време на първоначалното позициониране. Противно на свободната частица, тя е универсална $\varepsilon = \hbar \omega_0 / 2$, което се дължи на стационарното поведение на хармоничния осцилатор. Поради параметричния резонанс, осцилаторът може да абсорбира и излъчва фотони само с честота ω_0 и възможните негови енергетични нива са $\varepsilon_n = (n + 1/2)\hbar\omega_0$. Очевидно, няма начин да се излъчи нулевата енергия $\hbar\omega_0 / 2$.

В научната литература тече дългогодишна дискусия относно положителната определеност на функцията на Вигнер. Най-общо, W трябва да приема и отрицателни стойности поради ортогоналността на стационарните решения на уравнението на Шрьодингер. За хармоничния осцилатор и атома на водорода $W \geq 0$ е винаги положителна в основното състояние. Нашите очаквания са, че функцията на Вигнер е винаги неотрицателно дефинирана в основното състояние, докато във възбудените състояния W може да става отрицателна някъде. Причина за това е фактът, че възбудените състояния се появяват само в присъствие на външен фотон. Последният ще причини допълнителни промени в импулса на електрона, които за сега не са отчетени в Ур. (2.2). Както бе демонстрирано, уравнението на Шрьодингер се генерира от обменните виртуални частици между взаимодействащите си реални частици. Тъй като има само няколко калибровъчни бозони, Ур. (2.3) е приложимо стриктно само към системи с фундаментални взаимодействия, където пълната потенциална енергия е суперпозиция от пропагатори на Файнман. Ако се използват изкуствени или дори приближени потенциали, те ще съответстват на нефизични пропагатори на несъществуващи виртуални частици, което може да доведе до несъвместими решения на уравнението на Шрьодингер. Изглежда, че отрицателните стойности на функцията на Вигнер са подходящ

индикатор за проблеми в използваните потенциали или начални и гранични условия. Например, така нареченото състояние на котката на Шрьодингер за единична частица притежава бимодална функция на Вигнер. Нейният проблем с отрицателните стойности са нефизични начални условия, тъй като не е възможно да се фиксира в началото една частица на две различни места едновременно.

Все пак остана не изяснено все още, как се движат точковите частици [33]. Заимствайки идеи от класическата електродинамика, функцията на Лагранж за цялата система може да се запише като $L = \dot{X} \cdot M \cdot \dot{X} / 2 - U(X) + A(X) \cdot \dot{X}$, където X и \dot{X} са 3N-мерните вектори на реалните траектории и скорости на точковите частици. Поради закона за запазване на енергията L не зависи експлицитно от времето. В допълнение на скаларния потенциал U , 3N-мерният векторен потенциал A описва N виртуални частици. Такова описание е в съзвучие с квантовата теория на полето, където векторният потенциал е вълновата функция на виртуалните частици в уравнението на Клайн-Гордън. Тъй като традиционните магнитни сили са пренебрегнати в уравнението на Шрьодингер, A не зависи от скоростите на частиците \dot{X} . Импулсите на точковите частици $P \equiv \partial_{\dot{X}} L$ се състоят от диференцируема част $M \cdot \dot{X}$ и скрити импулси A , чиито локални-средни са съответно ламинарната и турбулентна скорости. В съответното уравнение на Ойлер-Лагранж $\dot{P} = \partial_X L = -\partial_X U + \partial_X A \cdot \dot{X}$ в последния член може да се разпознае флукуационната сила на Ланжвен, която помпи импулс чрез удари. Въвеждайки тук импулса на частиците $P = M \cdot \dot{X} + A$, уравнението на Ойлер-Лагранж се превръща в стохастични уравнение на Лоренц-Ланжвен, което наподобява Брауновото движение от Ур. (1.2), [34]

$$M \cdot \ddot{X} + \dot{X} \cdot \partial_X A = -\partial_X U + \partial_X A \cdot \dot{X} \quad (2.4)$$

В противовес на стандартната дисипация, тензорът на триене $\partial_X A$ на дисипативната сила \dot{A} е случаен и има нулева средна стойност за да се избегне всякакво производство на ентропия. Стохастичността в Ур. (2.4) се поражда от флукуациите на $A(X)$, които са случайни функции на конфигурацията на частиците, защото еволюцията на последните моментално причинява преразпределение на виртуалните частици. Тъй като 3N-мерната сила на Лоренц $\partial_X A \cdot \dot{X} - \dot{X} \cdot \partial_X A$ е винаги ортогонална на скоростите \dot{X} , тя не върши работа. Следователно, енергията на подсистемата $E \equiv P \cdot \dot{X} - L = \dot{X} \cdot M \cdot \dot{X} / 2 + U$ е константа и не зависи

експлицитно от скрития векторен потенциал A . За да се удовлетвори теоремата на Еренфест, средната стойност на стохастичната сила на Лоренц е равна на нула.

Плътноста на вероятността във фазовото пространство $f = \langle \delta(x - X)\delta(p - P) \rangle$ е усреднена по стохастичните реализации на векторния потенциал и е положително определена навсякъде. Диференцирайки f по времето и използвайки уравнението на Ойлер-Лагранж води до

$$\partial_t f + p \cdot M^{-1} \cdot \partial_x f = \int_{-\infty}^{\infty} ik \cdot \partial_p \langle \delta(x - X)\delta(p - P)(\tilde{U} - \tilde{A} \cdot \dot{X}) \exp(ik \cdot X) \rangle d^{3N} (k / 2\pi) \quad (2.5)$$

При получаването на това уравнение потенциалите са изразени във Фурие форма и членът $\partial_x \cdot M^{-1} \cdot \langle \delta(x - X)\delta(p - P)A \rangle = 0$ е занулен, тъй като виртуалните трептения са напречни. Следвайки загатването в Ур. (2.2), случайният потенциал $\tilde{A} \cdot \dot{X} = \tilde{\xi} \hbar k \cdot \dot{X}$ може да се изрази чрез един глобален случаен параметър $\xi(X)$, който е безразмерен и центриран. Замествайки този израз в Ур. (2.5), то се превръща в

$$\partial_t f + p \cdot M^{-1} \cdot \partial_x f = \int_{-\infty}^{\infty} ik \cdot \partial_p \langle \delta(x - X)\delta(p - P)(\tilde{U} + \tilde{\xi} i \hbar \partial_t) \exp(ik \cdot X) \rangle d^{3N} (k / 2\pi) \quad (2.6)$$

От електродинамиката е добре известно, че калибровъчната трансформация $U \rightarrow U + \partial_t S$ и $A \rightarrow A - \partial_r S$ не променя физическото състояние на системата. Така например, произходът на квантовите оператори за енергия и импулс ясно се вижда при $S = i \hbar \ln \psi$. Калибровъчната теория обяснява как виртуалните частици пренасят потенциалните взаимодействия U чрез векторния потенциал A . Прилагайки калибровъчната трансформация с цел прехвърляне на флукуационната сила в Ур. (2.6) води, след някои прости преобразувания свързани със свойствата на делта-функцията на Дирак, до следното алтернативно уравнение

$$\partial_t f + p \cdot M^{-1} \cdot \partial_x f = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{U} \partial_x \exp(ik \cdot x) \cdot \partial_p f_k d^{3N} (k / 2\pi) \quad (2.7)$$

където $f_k \equiv \langle \delta(x - X)\delta(p - P + \xi\hbar k) \rangle$ се редуцира до плътността на вероятността f при $k = 0$. Очевидно, центрираните симетрични флуктуации на $\xi(X)$ генерират случайността в квантовата механика, тъй като в детерминистичния предел ($\xi \equiv 0$) $f_k = f$ и Ур. (2.7) се свежда до класическото уравнение на Лиувил. За да получим Ур. (2.3) трябва да приемем еквивалентността $f_k \equiv W_k$, която отговаря на равномерно разпределени ξ -флуктуациите в интервала $\pm 1/2$. Очевидно, глобалният параметър ξ е спиралността на виртуалните частици, т.е. проекцията на техния спин върху импулса им, която е важно квантово свойство на фотонни потоци.

Предложената по-горе теория е вид стохастична електродинамика. Както бе казано, традиционната стохастична електродинамика описва пространствено-времевите флуктуации на електромагнитното поле, причинени от нулевата енергия на вакуума. Тъй като последните причиняват винаги промени в енергията, те са изключени в нашия модел. За да компенсират флуктуациите на енергия, традиционните модели включват допълнително силата на Абрахам-Лоренц в случайното уравнение на Ланжвен, но както показахме вече това води до Брауново движение, а не до получаване на самата квантова механика. Флуктуациите на нулевата енергия във вакуум не са отчетени в уравнението на Шрьодингер и те причиняват допълнително отместване на Ламб на орбиталните на водородния атом. Техният ефект може да се оцени чрез подходящи флуктуации в Ур. (2.7), което за случая на свободна частица ще се промени до $\partial_t f + p \cdot M^{-1} \cdot \partial_x f = \hbar^2 \partial_p \cdot M^{-1} \cdot \partial_x^3 f / 4$. Естествено, съответната вълновата функция няма да се описва повече от класическото уравнение на Шрьодингер. Стационарното решение на горното уравнение $\tilde{f} = \tilde{\rho} \exp(-2p^2 / \hbar^2 k^2) / (\pi \hbar^2 k^2 / 2)^{3/2}$, изразено чрез Фурие образ, е Гаусова функция, където $\rho(x)$ е стационарното разпределение на вероятността в конфигурационното подпространство. Тук веднага се разпознават ударите от фотоните на вакуума във флуктуациите на импулса $\pm \hbar k / 2$.

Понастоящем има прекалено много интерпретации на квантовата механика, което показва, че проблемът все още не е решен. Всички приемат уравнението на Шрьодингер, но въвеждат и допълнителни концепции за пресъздаване на физична картина. Нашата интерпретация се основава единствено на уравнението на Шрьодингер, което е трансформирано математически в уравнение на Вигнер-Лиувил, заместващо уравнението на Шрьодингер в представянето на Вигнер-Вейл. Тази трансформация ни позволява да видим физиката

зад уравнението на Шрьодингер без никакви други предположения. Ортодоксалната Копенхагенска интерпретация разглежда електрона като точкова частица с вълнова функция, която описва вероятността за неговото разположение. Само последната демонстрира вълнови свойства и ние показахме тук, че виртуалните частици са причината за ондулации на вероятността. Връзката между нашата и Копенхагенската интерпретации е подобна на тази между статистическата механика и термодинамиката. Така, макроскопската онтология се нуждае от нашата интерпретация за микроскопския произход на уравнението на Шрьодингер за да разбере своя произход. Друг важен аспект в квантовата механика са измерванията. Тъй като уравнението на Шрьодингер е фундаментално, всяко измерване трябва да засяга системата само чрез промени в потенциала на взаимодействие. Това естествено ще промени и вълновата функция, но традиционните теории се опитват да опишат този колапс без детайлна информация за силите, които са го причинили. Нашата интерпретация изисква точна спецификация на потенциала в процеса на измерване. Например, както бе демонстрирано, при първоначалното фиксирането на един свободен електрон съответния начален потенциал генерира случайни удари чрез своите виртуални частици. Тези удари по-нататък са отговорни за цялото квантово поведение на освободения електрон. Накрая се оказва, че фотонът е най-уникалният обект, който се движи със скоростта на светлината и е квантов. Очевидно, той е релативистичен и не се описва от уравнението на Шрьодингер. Забележително е, че векторният потенциал A представлява както електромагнитното поле така и вълновата функция на фотона. Следователно, фотонът е вълна и уравнението на д'Аламбер $\square A = 0$ е както класическо така и квантово негово управляващо уравнение. Тъй като липсва преплитане на Фурие модите на вълновото уравнение, обаче, фотоните имат поведение на идеален газ от квазичастици в импулсното подпространство. Така Айнщайн е обяснил дискретността на фотоефекта, за което е получил Нобелова награда през 1921. Очевидно, виртуалните частици са пилотните вълни на дьо Бройл като едни скрити променливи на Бом.

Брауново движение на квантови частици

През 1952 Бом е доразвил идеите на дьо Бройл и Маделунг, като е предположил, че квантовите частици също се подчиняват на уравнението на Нютон, но под действието и на квантовия потенциал. Използвайки направляващото уравнение $\dot{X} = V(X, t)$, Бом превръща Ур. (2.1) в уравнение на Нютон-Бом $M \cdot \ddot{X} = -\partial_x(U + Q)$, което е ρ -функционално, тъй като

квантовият потенциал $Q \equiv -\hbar^2 \rho^{-1/2} \partial_x \cdot M^{-1} \cdot \partial_x \rho^{1/2} / 2$ зависи нелинейно от плътността на вероятността в конфигурационното подпространство. Ако се знае ρ , като решение на уравнението на Шрьодингер, уравнението на Нютон-Бом описва квантовата траектория на всички частици в изолираната подсистема. Така може да се визуализират, например, всички електронни преходи в химията в реално време. Механиката на Бом е модерна алтернатива на Копенхагенската интерпретация на квантовата механика. Тъй като нашата цел е описанието на Брауновото движение на квантови частици, комбинирайки идеите на Бом и Ланжвен, ние сме предложили следното стохастично уравнение на Бом-Ланжвен [15]

$$M \cdot \ddot{X} + B(X) \cdot \dot{X} = -\partial_x (U + \Phi + Q) + [2k_B T B(X)]^{1/2} \cdot F(t) \quad (3.1)$$

Поради квантовия потенциал Ур. (3.1) е ρ -функционално стохастично уравнение, което зависи винаги от еволюцията на съответната плътност на вероятността. Ние знаем, обаче, как да опишем последната и комбинирайки Ур. (1.4) и Ур. (2.1) получаваме квантови хидродинамично-подобни уравнения, отразяващи локалните средни на Ур. (3.1), [14, 33]

$$\partial_t \rho + \partial_x \cdot (\rho V) = 0 \quad M \cdot (\partial_t V + V \cdot \partial_x V) + B \cdot V = -\partial_x (U + \Phi + Q + k_B T \ln \rho) \quad (3.2)$$

Тази система от уравнения е самосъгласувана и дава едновременно като свои решения както плътността на вероятността ρ така и хидродинамично-подобната скорост V . В интересния случай на силно триене, инерционният член в Ур. (3.2) може да се пренебрегне за да се изрази хидродинамично-подобната скорост $V = -B^{-1} \cdot \partial_x (U + \Phi + Q + k_B T \ln \rho)$ като функционал на плътността на вероятността. Замествайки този израз в уравнението за непрекъснатостта води до получаването на уравнение на Смолуховски-Бом [15]

$$\partial_t \rho = \partial_x \cdot B^{-1} \cdot [\rho \partial_x (U + \Phi + Q) + k_B T \partial_x \rho] = \partial_x \cdot B^{-1} \cdot [\rho \partial_x (\rho^{-1/2} \hat{H} \rho^{1/2}) + k_B T \partial_x \rho] \quad (3.3)$$

където \hat{H} е оператора на Хамилтон в координатно представяне. Линеаризирайки Ур. (3.3) води до квантово уравнение на Смолуховски с температурен оператор, действащ по коор-

динатите $k_B \hat{T} = k_B T - \hbar^2 \partial_x \cdot M^{-1} \cdot \partial_x / 4$, който отразява сега квантовата природа на частиците на подсистемата [16, 19]. Съответното осмотично налягане $p = k_B \hat{T} \rho$ е естествена линейна комбинация от термичната и квантовата компонента на Маделунг.

Уравнението на Смолуховски-Бом е самостоен математически проблем. За съжаление, равновесното решение на Ур. (3.3) не е точното равновесно термо-квантово разпределение, познато от статистическата механика, но причината е явна. Тъй като плътността на вероятността ρ зависи от температурата, термичните флуктуации са отчетени двойно в Ур. (3.1). За да се коригира това неадитивно поведение трябва да се замени квантовия потенциал с неговата свободна енергия $k_B T \int Q d\beta$, изчислена с помощта на уравнението на Гибс-Хелмхолц. Така, уравнението на Смолуховски-Бом придобива подобрена форма [7, 10]

$$\partial_t \rho = \partial_x \cdot k_B T B^{-1} \cdot [\rho \partial_x \int_0^\beta \rho^{-1/2} (\hat{H} + 2\partial_\beta) \rho^{1/2} d\beta] \quad (3.4)$$

Веднага се разпознава дифузионният тензор на Айнщайн $k_B T B^{-1}$, докато съгласно неравновесната термодинамика, интегралът трябва да представлява неравновесния функционал на свободната енергия в координатното подпространство, разделен на $k_B T$. Тъй като последният е равен при равновесие на $-\ln Z$, където Z е квантовата сума на състоянието, равновесното решение на Ур. (3.4) се описва от уравнение на Блох $2\partial_\beta (\rho_{eq} Z)^{1/2} = -\hat{H} (\rho_{eq} Z)^{1/2}$. Неговото решение $\rho_n(x) = \exp(-\beta E_n) \varphi_n^2(x) / Z$ е квантовото канонично разпределение на Гибс където E_n и φ_n са собствените стойности и нормализираните собствени функции на оператора на Хамилтон за подсистемата. Добре-познатият израз за квантовата сума на състоянието $Z = \sum \exp(-\beta E_n)$ следва от условието за нормировка. Както се вижда, интегралът в Ур. (3.4) води до коректното равновесно разпределение, но усложнява допълнителни нелинейния математически проблем. За щастие, както при ниски така и при високи температури Ур. (3.4) се апроксимира добре от Ур. (3.3), което се доказва с правилото на Лопитал. Поради тази причина в последващите приложения ние ще се фокусираме върху Ур. (3.2). Разглеждайки, например, една адсорбирана частица с $\Phi = m\omega_0^2 x^2 / 2$, коефициентът на триене е константа и плътността на вероятността е Гаусова. Резултантното уравнение на Ермаков

$m\ddot{\sigma}_x + b\dot{\sigma}_x + m\omega_0^2\sigma_x = \hbar^2 / 4m\sigma_x^3 + k_B T / \sigma_x$, следващо от Ур. (3.2), описва различни частни случаи. То се редуцира до точното квантово уравнение при абсолютната нула и нулев коефициент на триене. При силно триене може да се пренебрегне инерционния член и да се получи уравнение $b\partial_t\sigma_x^2 + 2m\omega_0^2\sigma_x^2 = \hbar^2 / 2m\sigma_x^2 + 2k_B T$, описващо еволюцията на дисперсията, което следва и от Ур. (3.3). В класическия предел последното дава добре познатото решение $\sigma_x^2 = (k_B T / m\omega_0^2)[1 - \exp(-2m\omega_0^2 t / b)]$ на Ур. (1.5). В обратния квантов случай при абсолютната нула, дисперсията $\sigma_x^2 = (\hbar / 2m\omega_0)\sqrt{1 - \exp(-4m\omega_0^2 t / b)}$ релаксира по-бързо от класическата.

Уравнението на Смолуховски-Бом описва еволюцията на плътността на вероятността само в конфигурационното подпространство, а пълното механично познание изисква управляващо уравнение, действащо във фазовото пространство на подсистемата. Поради очевидни математически усложнения, ще разгледаме само неструктурирани среди посредством пространствено усреднен тензор на триене $\bar{B} = \bar{b}I$ с коефициент на триене \bar{b} , независещ от положението на Брауновата частица, както и средния потенциал $\bar{\Phi} = 0$. Възможно е, класическото уравнение на Клайн-Краммерс да се квантова директно като се заменят каноничните производни и функционалните произведения с комутатори $[\cdot, \cdot]$ и антикомутатори $\{\cdot, \cdot\}$, съответно. Чрез тази техника Ур. (1.3) се трансформира в уравнението на Калдейра-Легет $\partial_t \hat{\rho} - [\hat{H}, \hat{\rho}] / i\hbar = \bar{b}[\hat{x}, \{\hat{\rho}, [\hat{x}, \hat{H}] / i\hbar\} / 2 + k_B T[\hat{x}, \hat{\rho}] / i\hbar] / i\hbar$ за оператора на плътността $\hat{\rho}$ на една система от N -частици, което се редуцира до уравнението на Лиувил-фон Нойман за изолирана квантова система при $\bar{b} = 0$. Конвенционално, шапчиците като тази в оператора на Хамилтон \hat{H} означават квантово-механични оператори в представяне на Хайзенберг. Добре известно е, че уравнението на Калдейра-Легет е коректно само при високи температури и поради тази причина неговото равновесно решение се различава от строгото квантово канонично разпределение на Гибс, $\hat{\rho}_{eq} = \exp(-\beta\hat{H}) / Z$. Въвеждайки функцията на Вигнер, която е квантов аналог на класическата плътност на вероятността f във фазовото пространство, уравнението на Калдейра-Легет се трансформира до

$$\partial_t W - 2H \sin \vec{\Lambda} W / \hbar = \bar{b} \partial_p \cdot (W \cos \vec{\Lambda} \partial_p H + k_B T \partial_p W) \quad (3.5)$$

Стрелките в супер-оператора $\vec{\Lambda} \equiv \hbar(\vec{\partial}_x \cdot \vec{\partial}_p - \vec{\partial}_p \cdot \vec{\partial}_x) / 2$ показват посоката на диференциране и комутаторите и антикомутатори се заместват с $2i \sin \vec{\Lambda}$ и $2 \cos \vec{\Lambda}$, съответно. Тъй като Ур. (3.5) се свежда до уравнението на Вигнер-Лиувил при $\vec{b} \equiv 0$, то очевидно описва правилно квантовата механика в лявата си страна, но дифузионният член от дясната страна е чисто класически. Това полукласическо несъответствие води до неточното равновесно разпределение. Например, Ур. (3.5) се свежда буквално до класическото Ур. (1.5) за хармонични осцилатори с функция на Хамилтон $H \equiv p^2 / 2m + m\omega_0^2 x^2 / 2$. Така, всяка първоначална квантова корелация ще изчезне в процеса на необратима еволюция и квантовите осцилатори ще станат класически при равновесие. Традиционно, тази слабост се отстранява като се замени термичната енергия $k_B T$ със средната енергия $\varepsilon = (\hbar\omega_0 / 2) \coth(\beta\hbar\omega_0 / 2)$ на квантовия Браунов осцилатор при равновесие за да се получи

$$\partial_t W + p \cdot \partial_x W / m - m\omega_0^2 x \cdot \partial_p W = \vec{b} \cdot \partial_p \cdot [pW / m + (\hbar\omega_0 / 2) \coth(\beta\hbar\omega_0 / 2) \partial_p W] \quad (3.6)$$

Такъв подход, обаче, не е нито строг нито универсален и показва отново ограничеността на уравнението на Калдейра-Легет. Подобренията на последното до уравнение на Линдبلاد също не могат да генерират точното равновесно разпределение в общия случай.

Основната цел в третата част на дисертацията е да се усъвършенства широко-използваното уравнение на Калдейра-Легет [35]. Строго казано, процесите на Марков не съществуват нито в класическата нито в квантовата механика, но те са най-простите и задоволително-точни апроксимации на всяка динамична система. Както бе споменато във въведението, строгият подход изисква интегриране на точното уравнение на Лиувил-фон Нойман за обединената система, което обаче е възможно само за хармонични осцилатори, тъй като техните динамични уравнения са линейни. По този начин е изведено Марковското уравнение на Калдейра-Легет, чрез използване и на допълнителни хипотези, например факторизиране на началното квантово състояние в подхода на Файнман-Вернон от 1963. Поради тази причина, ние също ще се опитаме да проектираме квантовата динамика върху Марковска такава. Съгласно неравновесната термодинамика на Онзагер, потокът е пропорционален на градиента на съответния термодинамичен потенциал; в нашия случай това е неравновесния функционал на локалната свободна енергия $F \equiv H + k_B T \ln f$. Отчитайки тази

по-висша физика, Ур. (1.5) трябва да се запише адекватно в по-обща форма, отчитаща принципа на Онзагер, $\partial_t f + \partial_p H \cdot \partial_x f - \partial_x H \cdot \partial_p f = \bar{b} \partial_p \cdot (f \partial_p F)$. Квантовайки сега това класическо уравнение, се получава ново управляващо уравнение

$$\partial_t \hat{\rho} - [\hat{H}, \hat{\rho}] / i\hbar = \bar{b} [\hat{x}, \{\hat{\rho}, [\hat{x}, \hat{H} + k_B T \ln \hat{\rho}] / i\hbar\} / 2] / i\hbar \quad (3.7)$$

Очевидно е, че матрицата на плътността на Гибс е равновесното решение на Ур. (3.7). Фундаментална разлика на новото управляващо уравнение от уравнението на Калдейра-Легет е логаритъмът на Болцман, произлизащ от ентропията на подсистемата. Класическото уравнение на Клайн-Крамерс е линейно поради диференциране на ентропията, докато Ур. (3.7) остава нелинейно, защото квантова алгебра е некомутативната. Известно е, че строгата ентропия на фон Нойман $-k_B \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$ се различава от ентропията $-k_B \int W \ln W dp dx$ на Шанон-Вигнер [25], която движи класическата дифузия в Ур. (3.5), въпреки че енергията е еднаква в двете представяния, $E \equiv \text{tr}(\hat{\rho} \hat{H}) = \int H W dp dx$. Нелинейността на Ур. (3.7) променя драстично квантовата еволюция на отворената система като премахва принципа за суперпозиция. Това изисква критична преоценка на квантовата декохеренция, която традиционно се описва с линейни управляващи уравнения.

Ур. (3.7) може да се линеаризира около точния оператор на плътността при равновесие и резултатът $\partial_t \hat{\rho} - [\hat{H}, \hat{\rho}] / i\hbar = \bar{b} k_B T [\hat{x}, \{\exp(-\beta \hat{H}), [\hat{x}, \{\exp(\beta \hat{H}), \hat{\rho}\} / 2] / i\hbar\} / 2] / i\hbar$ има за равновесно решение естествено $\hat{\rho}_{eq} = \exp(-\beta \hat{H}) / Z$. Ако се линеаризират и експоненциалните оператори при висока температура, горното уравнение се превръща очаквано в уравнението на Калдейра-Легет. Едно предимство на линейността е, че това управляващо уравнение може директно да се трансформира във фазовото пространство на Вигнер

$$\partial_t W - 2H \sin \vec{\Lambda} W / \hbar = \bar{b} k_B T \partial_p \cdot \{\exp(-\beta H \cos \vec{\Lambda}) \partial_p [\exp(\beta H \cos \vec{\Lambda}) W]\} \quad (3.8)$$

Както се вижда, формалното равновесно решение $W_{eq} = \exp(-\beta H \cos \vec{\Lambda}) / Z$ удовлетворява строгото уравнение на Блох-Вигнер $\partial_{\beta} (W_{eq} Z) = -H \cos \vec{\Lambda} W_{eq} Z$. В най-простия случай на идеален газ, функцията на Хамилтон $H \equiv p^2 / 2m$ зависи само от импулсите на частиците на

подсистемата и Ур. (3.5) съвпада с класическото уравнение на Клайн-Крамерс. Изненадващо, Ур. (3.8) също се редуцира до Ур. (1.3), което показва, че квантовите ефекти за свободни Браунови частици са нелинейни. За хармонични осцилатори съответният супер-оператор $H \cos \bar{\Lambda} = H - H\bar{\Lambda}^2 / 2$ се разпада на две части, зависещи само от p или x , съответно. Последната няма принос в релаксационния член на Ур. (3.8), тъй като x комутира с ∂_p . Втората производна по β от релаксационния оператор за Браунови хармонични осцилатори е равна на оператора, умножен по $(\hbar\omega_0 / 2)^2$, което показва, че той е линейна комбинация от хиперболични синус и косинус от $\beta\hbar\omega_0 / 2$. Така, Ур. (3.8) приема вида

$$\partial_t W + p \cdot \partial_x W / m - m\omega_0^2 x \cdot \partial_p W = b\partial_p \cdot [pW / m + (\hbar\omega_0 / 2) \coth(\beta\hbar\omega_0 / 2) \partial_p W] \quad (3.9)$$

И двете уравнения (3.6) и (3.9) са линейни и имат точното равновесно решение, но W_{eq} се получава от Ур. (3.9) и е предположено в Ур. (3.6). Квантовият ефект в Ур. (3.6) е приписан само на дифузията, докато в Ур. (3.9) и дифузията и триенето са квантови. Ефективният коефициент на триене $b \equiv \bar{b} \sinh(\beta\hbar\omega_0 / 2) / (\beta\hbar\omega_0 / 2)$ съответства на квантовата теория на Вигнер за преходното състояние при нулева бариера, тъй като $\sinh(\beta\hbar\omega_0 / 2)$ е обратно пропорционален на сумата на състоянието за квантов осцилатор. Дифузионният коефициент на импулсите $D_p \equiv \bar{b} k_B T \cosh(\beta\hbar\omega_0 / 2)$ също е увеличен и се подчинява на флукуационно-дисипативната теорема за квантови системи, $D_p = b(\hbar\omega_0 / 2) \coth(\beta\hbar\omega_0 / 2)$. Адиабатичният коефициент на триене βD_p е по-голям от изотермичния b , но те са свързани с уравнението на Гибс-Хелмхолц $\partial_\beta (\beta b)_{\bar{b}} = \beta D_p$ [1]. Коефициентите на триене растат неограничено при абсолютната нула, защото $\hbar\omega_0 / 2$ играе роля на активираща енергия, и хармоничният осцилатор пада в равновесното основно състояние с добре-познатата Гаусова функция на Вигнер $W_{eq} = \exp(-2H / \hbar\omega_0) / Z$. Квантовият осцилатор се движи в основно състояние без никакво триене поради тунелния ефект, но за да се задвижи макроскопски, той трябва да бъде първо възбуден. При нула градуса по Келвин околната среда не може да осигури необходимата енергия за възбуждане $\hbar\omega_0$, което рефлектира в безкраен ефективен коефициент на триене b . Този ефект се отслабва, обаче, от спадането на честотата на удари \bar{b} / m , която

при абсолютната нула се дължи само на квантовото движение на частиците на подсистемата в основно състояние [21, 31].

Възможно е да се обърне Ур. (3.7) формално в представянето на Вигнер

$$\partial_t W - 2H \sin \vec{\Lambda} W / \hbar = \bar{b} \partial_p \cdot \{W \partial_p [\cos \vec{\Lambda} H + k_B T \ln(\cos \vec{\Lambda} W)]\} \quad (3.10)$$

Използвайки операторното тъждество $\cos \vec{\Lambda} \exp(-\beta H \cos \vec{\Lambda}) = \exp(-\beta \cos \vec{\Lambda} H) \cos \vec{\Lambda}$ може да се докаже, че равновесното решение на Ур. (3.10) е отново $W_{eq} = \exp(-\beta H \cos \vec{\Lambda}) / Z$. Отделяйки ентропията на Шанон-Вигнер, Ур. (3.10) може да се трансформира във формата на Ур. (3.5). При това става ясно, че нелинейният оператор $-k_B \ln(\cos \vec{\Lambda} W / W)$ представлява квантовата ентропия, която остава дори и при абсолютната нула за да осигури съответното квантово разпределение в основното състояние, но изчезва естествено в класическия предел $\hbar \rightarrow 0$. Решаването на нелинейното Ур. (3.10) в общия случай е математически проблем много по-сложен от квантовата механика на изолираната подсистема, защото членът на Вигнер-Лиувил отляво е много по-просто от нелинейния релаксационен член отдясно. Вземайки водещите квантови корекции $\sin \vec{\Lambda} \approx \vec{\Lambda} - \vec{\Lambda}^3 / 6$ и $\cos \vec{\Lambda} \approx 1 - \vec{\Lambda}^2 / 2$, обаче, и развивайки логаритъмът в ред, води до получаването на полукласическо уравнение на Клайн-Крамерс

$$\partial_t W - 2H \vec{\Lambda} W / \hbar + H \vec{\Lambda}^3 W / 3\hbar = \bar{b} \partial_p \cdot [W \partial_p H + k_B T \partial_p W - k_B T W \partial_p (\vec{\Lambda}^2 W / 2W)] \quad (3.11)$$

Последният член от лявата страна е добре познат и се нулира за свободни частици и хармонични осцилатори. Квантовият член от дясната страна е нелинеен. Той отчита ентропията на Фишер чрез нелинейния квантов потенциал на Бом представен във фазовото пространство на Вигнер [16]. За числени пресмятания в химията, например, ние сме въвели едно нелинейно дисипативно уравнение на Кон-Шам като TDDFT аналог на Ур. (3.10) [17].

Нека се върнем отново на хармоничните осцилатори. Въпреки, че Ур. (3.11) е нелинейно, неговото решение е нормално разпределение. Използвайки двумерна Гаусова функция на Вигнер за всеки осцилатор, нелинейният квантов член придобива линейната форма $k_B T \hbar^2 \partial_p W / 4(\sigma_x^2 \sigma_p^2 - \sigma_{xp}^2)$. Релаксационният ефект се подчертава при силно триене, където

Брауновото движение на частиците става монотонно при $t > \tau_1 \equiv m/\bar{b}$. В този случай бързата релаксация в импулсното подпространство вече е завършила и наблюдението следва само бавната релаксация в конфигурационното подпространство. Тъй като нелинейният член е една квантова корекция, в него трябва да се заместят класическите изрази за дисперсията на импулса $\sigma_p^2 = mk_B T$ и корелацията $\sigma_{xp} = 0$ при равновесие. Така, замествайки члена $\hbar^2 \partial_p W / 4m\sigma_x^2$ обратно в Ур. (3.11) води до получаване на едно ефективно уравнение на Фокер-Планк

$$\partial_t W + p \cdot \partial_x W / m - m\omega_0^2 x \cdot \partial_p W = \bar{b} \partial_p \cdot [pW / m + (k_B T + \hbar^2 / 4m\sigma_x^2) \partial_p W] \quad (3.12)$$

Веднага се вижда, че квантовата ентропия води до нарастване на термичната енергия с дисперсията на импулса по Хайзенберг, т.е. околната среда наблюдава постоянно квантовата подсистема чрез измервания. Този неравновесен термо-квантов израз замества равновесната дисперсия на импулса в Ур. (3.6). Комбинирайки равновесната релация на Максвел-Хайзенберг $\sigma_p^2 = mk_B T + \hbar^2 / 4\sigma_x^2$ с вириалната теорема $m\omega_0^2 \sigma_x^2 = \sigma_p^2 / m$ дава средната енергия при равновесие $\varepsilon = (k_B T / 2) [\sqrt{1 + (\beta \hbar \omega_0)^2} + 1]$, която е малко по-висока от добре-познатия израз $\varepsilon = (\hbar \omega_0 / 2) \coth(\beta \hbar \omega_0 / 2)$, поради направените полукласически приближения в Ур. (3.11) [15]. Двата изказа, обаче, съвпадат както при много висока така и при много ниска температура. Следвайки стандартната процедура при големи коефициенти на триене \bar{b} , от Ур. (3.12) се получава уравнението на Смолуховски-Бом за хармоничните осцилатори

$$\partial_t \rho = \partial_x \cdot [m\omega_0^2 x \rho + (k_B T + \hbar^2 / 4m\sigma_x^2) \partial_x \rho] / \bar{b} = \partial_x \cdot [\rho \partial_x (U + Q) / \bar{b} + D \partial_x \rho] \quad (3.13)$$

Последното, описващо плътността на вероятността в конфигурационното подпространство, не дава строгото равновесно решение в общия случай, заради направените полукласически приближения в квантовата ентропия, но това може да се коригира с Ур. (3.4).

Накрая, нека да завършим с най-интересния случай на идеален газ, поставяйки по-горе $\omega_0 \equiv 0$. Както беше вече казано, в този случай Ур. (3.6) става класическо. Релацията на Максвел-Хайзенберг води сега до точната стойност при равновесие, защото σ_x^2 нараства до

безкрайност във времето. За свободни частици Ур. (3.13) се свежда до дифузионно уравнение, където константата на Планк е маскирана в термичната дължина $\lambda_T \equiv \hbar / 2\sqrt{mk_B T}$ на дьо Бройл в ефективния дифузионен коефициент $D(1 + \lambda_T^2 / \sigma_x^2)$. Директното интегриране на стандартното дифузионно съотношение $\partial_t \sigma_x^2 = 2D(1 + \lambda_T^2 / \sigma_x^2)$ води до квантово обобщение на класическия закон на Айнщайн за Брауновото движение [13, 14]

$$\sigma_x^2 - \lambda_T^2 \ln(1 + \sigma_x^2 / \lambda_T^2) = 2Dt \quad (3.14)$$

Естественото квантово релаксационно време $\tau_2 \equiv \lambda_T^2 / 2D = \bar{b} / 2m\omega_2^2$ съответства на осцилатор с втората честота на Мацубара $\omega_2 \equiv 2k_B T / \hbar$. Класическият закон на Айнщайн $\sigma_x^2 = 2Dt$ се спазва при $t > \tau_2$, което лесно се постига при висока температура., но при къси времена един чисто квантов израз $\sigma_x^2 = \hbar\sqrt{t / m\bar{b}}$ следва от Ур. (3.14). Този субдифузионен квантов закон е централно откритие и той винаги е валиден при ниска температура, където квантовата ентропия доминира над класическата [19]. Тъй като Ур. (3.14) е изведено за големи времена, необходимо условие за да могат да се наблюдават квантови ефекти е $\tau_2 > \tau_1$, т.е. дифузионният коефициент на Нелсън $\hbar / 2m > D$ да бъде по-голям от този на Айнщайн, което е типично за леки частици при ниска температура и силно триене. В случая на периодичен потенциал на Френкел-Канторова, чисто квантовата дифузия при абсолютната нула може да се опише с формулата на Феста-д'Аглиано и дисперсията на положението нараства логаритмично $\sigma_x^2 = (\hbar^2 / 8mA) \ln(32\pi mA^2 t / \bar{b} \hbar^2)$, като е пропорционална на вълната на дьо Бройл за активиращата енергия [19].

В настоящата част на дисертацията константата на Планк се появява само чрез квантовите оператори на подсистемата. Следователно, разглежданата термична баня е класическа и засяга частиците на подсистемата само чрез коефициента на триене \bar{b} и температурата T . Поради тази причина уравнението на Смолуховски-Бом описва класическа дифузия в полето на класически и квантов потенциали. Предложили сме с цел демонстрация и един дискретен модел за енергетична релаксация на една квантова частица в класическа среда чрез проекционния оператор $\hat{P}\psi = |\psi\rangle$, предизвикващ колапс на вълновата функция

[31]. Използвайки този нов оператор, който съхранява плътността на вероятността, са получени множество степенни закони за еволюцията на дисперсиите на координатите и импулсите на една квантова Браунова частица. Въведени са също така дисипативни уравнения на Шрьодингер и Лиувил, които са решени за някои частни случаи. Най-общо, околната среда също е квантова, което усложнява допълнително теоретичния анализ чрез действащия във времето оператор на температурата $k_B \hat{T}$ и по-сложно квантово триене. Последното може дори да засегне равновесното разпределение. Следователно, важно е да се разграничи разгледаното тук Марковско Брауново движение на квантови частици в класическа среда от Брауновото движение в квантова среда. Добре известно е, например, че σ_x^2 нараства логаритмично във времето за Брауново движение в квантова среда с памет при абсолютната нула. Интересно е, че този квантов ефект на банята също може да се опише чрез релацията на Максвел-Хайзенберг $\sigma_p^2 = mk_B T + \hbar m / t + \hbar^2 / 4\sigma_x^2$, отчитаща в допълнение и неопределеността време-енергия [21]. Квантовите корекции тук са само първите два члена в един безкраен ред по степените на константата на Планк. Линейният член описва квантовата среда, която доставя енергия, докато приносът на квантовите частици се дава от квадратичния член, тъй като той минава през техните импулси. Познавайки ефекта на потенциалите в квантовата механика, ние очакваме драматичен квантов ефект на зависещ от положението коефициент на триене $b(x)$ в структурирани среди, както и от нехомогенното вискозно триене между частиците на подсистемата [18, 20].

Приноси

- А. В рамките на класическата механика е изведено обобщено уравнение на Ланжвен за произволна механична подсистема, взаимодействаща си с хармоничната баня на едно твърдо тяло, и са получени строго статистическите свойства на мултипликативната случайна сила. Изведено е важно съотношение, свързващо тензора на триене и статичния потенциал на взаимодействие на подсистемата с околната среда, което в частност предопределя нееднородността на коефициента на триене в структурирани среди.
- Б. Съответното обикновено уравнение на Ланжвен е приложено за описание на различни примери на резонантно Брауново движение на атоми, твърди, въртящи се и вибриращи димери, както и на нормални алкани в зеолити. В тези случаи се наблюдава немоно-

- тонна зависимост на класическия дифузионен коефициент от структурата на дифундиращата частица и моделните изчисления корелират количествено-добре на редица експериментални наблюдения.
- В. Въведен е оператор на температурата, действащ чрез времеви производни, при извода на квантови уравнения на Клайн-Крамерс и Смолуховски, които отчитат ефекта на квантовите осцилатори в термичната баня върху Брауновото движение на свързаната класическа подсистема. Тази ефективна идея е разширена за описание на живи организми, където температурата се заменя от едно ново свойство, наречено от нас темперамент, което рефлектира желанието за движение и подвижността на живите организми. Изведени са съответните витални уравнения на Клайн-Крамерс и Смолуховски и са решени за случая на живи клетки.
- Г. Теоретично е изследван моделът на Брауновите емитери и са изведени съответните уравнения за еволюцията на плътността на вероятността, които включват оператор на коефициента на триене, действащ чрез времеви производни. Показано е, че движението на един електрон, плуващ във фотонната баня на флуктуациите на нулевата енергия във вакуум, не е Марковско и не води до получаването на уравнението на Шрьодингер, както претендира теорията на стохастичната електродинамика.
- Д. Фундаменталното уравнение на Шрьодингер е обяснено като резултат от удари между описваните точкови частици и виртуалните квантови частици, пренасящи фундаменталните взаимодействия между тях. Така, електронът и други точкови частици не са вълни, а вълновият характер на квантовата механика се дължи на виртуалните частици, които са вълни в координатното подпространство и квазичастици в обратното моментно подпространство, получавано след трансформация на Фурие.
- Е. Изведено е стохастично уравнение на Лоренц, като аналог на уравнението на Ланжвен, което описва Брауново-подобното движение на точковите частици в квантовата механика. Стохастичността се поражда от непознатото поведение на виртуалните частици, действащи чрез векторни потенциали. Демонстрирано е как уравнението на Шрьодингер се получава от уравнението на Лоренц-Ланжвен чрез калибровъчна трансформация.
- Ж. Предложено е ρ -функционално стохастично уравнение на Бом-Ланжвен, което описва Брауновата динамика в рамките на механиката на Бом. Изведено е съответното уравнение на Смолуховски-Бом, което описва еволюцията на плътността на вероятността в

конфигурационното подпространство на една квантова подсистема, взаимодействаща си с класическа околна среда.

3. Предложено е нелинейно управляващо уравнение чрез подходящо квантоване на класическото уравнение на Клайн-Крамерс. Неговото равновесно решение е точното канонично разпределение на Гибс, докато широко използваното уравнение на Калдейра-Легет се получава просто като линеаризация при висока температура.
- И. Приложението на нелинейното управляващо уравнение към хармонични осцилатори потвърждава уравнението на Смолуховски-Бом. В случая на свободни Браунови частици, то води до един нов закон за разпръскване на вълновия пакет, който представлява квантово обобщение на класическия закон на Айнщайн за Брауновото движение.
- Й. Предложен е нов проекционен оператор, описващ колапса на вълновата функция на една квантова частица движеща се в класическа среда. Неговото приложение води до нови дисипативни уравнения на Шрьодингер и Лиувил в квантовата и класическата механика, съответно.

Публикации

1. R. Tsekov, G.N. Vayssilov, *Chem. Phys. Lett.* **195** (1992) 423
Quantum Brownian motion and classical diffusion
2. R. Tsekov, E. Ruckenstein, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 1450
Stochastic dynamics of a subsystem interacting with a solid body with application to diffusive processes in solids
3. R. Tsekov, E. Ruckenstein, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 3808
Resonant diffusion of molecules in solids
4. E. Ruckenstein, R. Tsekov, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 7696
Diffusion of atoms and dimers on metal surfaces
5. R. Tsekov, E. Ruckenstein, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 7844
Brownian dynamics in amorphous solids
6. R. Tsekov, E. Ruckenstein, *Surf. Sci.* **344** (1995) 175
Two-dimensional Brownian motion of atoms and dimers on solid surfaces
7. R. Tsekov, *J. Phys. A Math. Gen.* **28** (1995) L557
Dissipation in quantum systems
8. R. Tsekov, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93** (1997) 1751

Stochastic equations for thermodynamics

9. R. Tsekov, P.G. Smirniotis, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 9385
Resonant diffusion of normal alkanes in zeolites: Effect of the zeolite structure and alkane molecule vibrations
10. R. Tsekov, *Int. J. Mol. Sci.* **2** (2001) 66
A quantum theory of thermodynamic relaxation
11. K. Yoo, R. Tsekov, P.G. Smirniotis, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 13593
Experimental proof for resonant diffusion of normal alkanes in LTL and ZSM-12 zeolites
12. R. Tsekov, E. Evstatieva, *Adv. Colloid Interface Sci.* **114-115** (2005) 159
Resonant diffusion on modulated surfaces
13. R. Tsekov, *J. Phys. A Math. Theor.* **40** (2007) 10945
Comment on 'Semiclassical Klein–Kramers and Smoluchowski equations for the Brownian motion of a particle in an external potential'
14. R. Tsekov, *Int. J. Theor. Phys.* **48** (2009) 85
Nonlinear theory of quantum Brownian motion
15. R. Tsekov, *Int. J. Theor. Phys.* **48** (2009) 630
Thermo-quantum diffusion
16. R. Tsekov, *Int. J. Theor. Phys.* **48** (2009) 1431
Towards nonlinear quantum Fokker-Planck equations
17. R. Tsekov, *Int. J. Theor. Phys.* **48** (2009) 2660
Dissipative time dependent density functional theory
18. R. Slavchov, R. Tsekov, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 084505
Quantum hydrodynamics of electron gases
19. R. Tsekov, *Phys. Scr.* **83** 0(2011) 35004
Quantum diffusion
20. R. Tsekov, G.N. Vayssilov, *Ann. Phys. (Berlin)* **524** (2012) 822
Bayesian approach to electron correlation in density functional theory
21. R. Tsekov, *Chin. Phys. Lett.* **29** (2012) 120504
Quantum friction
22. R. Tsekov, M.C. Lensen, *Chin. Phys. Lett.* **30** (2013) 070501
Brownian motion and the temperament of living cells
23. R. Tsekov, *Chin. Phys. Lett.* **30** (2013) 088901

- Brownian markets
24. R. Tsekov, *Fluct. Noise Lett.* **14** (2015) 1550013
Golden ratio autocorrelation function and the exponential decay
25. R. Tsekov, *Fluct. Noise Lett.* **15** (2016) 1650022
Brownian emitters
26. E. Heifetz, R. Tsekov, E. Cohen, Z. Nussinov, *Found. Phys.* **46** (2016) 815
On entropy production in the Madelung fluid and the role of Bohm's potential in classical diffusion
27. R. Tsekov, E. Heifetz, E. Cohen, *Fluct. Noise Lett.* **16** (2017) 1750028
Derivation of the local-mean stochastic quantum force
28. R. Tsekov, *Rep. Adv. Phys. Sci.* **1** (2017) 1750008
On the stochastic origin of quantum mechanics
29. R. Tsekov, E. Heifetz, E. Cohen, *Europhys. Lett.* **122** (2018) 40002
Relating quantum mechanics with hydrodynamic turbulence
30. R. Tsekov, *Phys. Lett. A* **382** (2018) 2230
Brownian motion of a classical particle in quantum environment
31. R. Tsekov, *Comp. Rend. Acad. Bulg. Sci.* **72** (2019) 62
Relaxation in quantum systems
32. R. Tsekov, E. Heifetz, E. Cohen, *Comp. Rend. Acad. Bulg. Sci.* **72** (2019) 448
A hydrodynamic interpretation of quantum mechanics via turbulence
33. R. Tsekov, *Fluct. Noise Lett.* **19** (2020) 2050017
Brownian motion and quantum mechanics
34. R. Tsekov, *Fluct. Noise Lett.* **20** (2021) 2150009
How Schrödinger's equation emerges from force carriers
35. R. Tsekov, *Fluct. Noise Lett.* **20** (2021) 2130004
A nonlinear master equation for open quantum systems

Участие в научни проекти и конференции

- 1992 ФНИ Ефект на вибрациите върху химични трансформации на адсорбирани молекули
- 1993 NSF Chemical engineering of colloids at surfaces
- 1994 ФНИ Браунова динамика и резонантна дифузия в твърди тела
- 1995 NATO ASI Physics of Biomaterials: Fluctuations, Self-assembly and Evolution, Geilo

1996 NATO ASI Surface Diffusion: Atomistic and Collective Processes, Rhodes
1997 European Colloid and Interface Society Conference, Lunteren
1997 NATO ASI Foams, Emulsions and Cellular Materials, Cargese
1998 NRC Resonant diffusion and chemical transformations of small molecules in zeolites
1998 NATO ASI Dynamics: Models and Kinetic Methods for Nonequilibrium Systems, Leiden
1999 NATO ASI Soft Condensed Matter: Configurations, Dynamics and Functionality, Geilo
2000 NATO Novel photo-catalysts and processes for CWA degradation
2002 European Colloid and Interface Society Conference, Paris
2002 NATO ASI Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids, Rhodes
2002 DFG Localization of electrons and dynamics in mesoscopic fluid wetting films
2003 European Colloid and Interface Society Conference, Florence
2010 ФНИ Нано-флуидна динамика на квантови точки в химично модифицирани канали
2011 FP7-REGPOT Beyond Everest
2015 FFF International Symposium on Emergent Quantum Mechanics, Vienna
2016 H2020-TWINN Materials Networking
2021 H2020-MSCA Strong nanoparticle interactions in dense suspensions