Теор. и матем. физ., 1970, т. 3, вып. 1, с. 126-134

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

Р4 - 4957

ЛАБОРАТОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Д.Н. Зубарев, В.П. Калашников

ПОСТРОЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ ОПЕРАТОРОВ ДЛЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

1970

P4 - 4957

Д.Н. Зубарев, В.П. Калашников

ПОСТРОЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ ОПЕРАТОРОВ ДЛЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Направлено в журнал "Теоретическая и математическая физика"

1. Введение

В большинстве задач статистической механики необратимых процессов рассматривается эволюция состояний неравновесных систем для промежутков времени, много больших времени "забывания" их исходного распределения. В этих случаях удобно пользоваться сокращенным описанием состояния системы: заданием средних значений некоторого набора динамических величин и изучением эволюции во времени их средних. Возможность такого подхода основана на идее Н.Н.Боголюбова о сокращении числа параметров, необходимых для описания состояния неравновесной системы в процессе ее эволюции /2/. В работах одного из авторов /1/ было показано, что неравновесный статистический оператор (НСО) для таких систем можно получить, используя квазиинтегралы уравнений движения подобно тому, как в методе статистических ансамблей Гиббса используются их интегралы. Аналогичная схема построения НСО на основе соображений о влиянии термостата через потенциальные силы была независимо предложена Мак Леннаном /3/. Близкие идеи развивались также в работе Пелетминского и Яценко /4/, сформулировавших уравнение, позволяющее вычислять НСО, соответствующий сокращенному описанию неравновесной системы. В настоящей работе мы рассмотрим еще один вариант построения НСО на основе квазиинтегралов движения и покажем, что эти три схемы приводят к одинаковым соотношениям между обобщенными координатами и обобщенными силами и одинаковым обобщенным кинетическим уравнением, описывающим временную эволюцию этих величин, по крайней мере, во втором порядке теории возмущений по взаимодействию. Для методов [1] и [4] это показано в работе Покровского [5].

2. Представление НСО в виде инвариантной части квазиравновесного статистического оператора

Пусть состояние неравновесной системы с гамильтонианом H можно описать заданием средних значений некоторых операторов P_m (m – индекс, включающий номер оператора и все непрерывные и дискретные индексы, от которых он зависит). Легко построить квазиравновесное статистическое распределение ρ_ℓ , соответствующее максимуму информационной энтропии системы при заданных средних значениях операторов P_m [6,7]:

$$\rho_\ell = \exp\{-S(t,0)\},$$

$$S(t,0) = \Phi + \sum_m P_m F_m(t), \quad \Phi = \ln \operatorname{Sp} \exp\{-\sum_m P_m F_m(t)\}. \tag{1}$$

Откуда следует, что

$$\frac{\delta \Phi}{\delta F_m(t)} = -\langle P_m \rangle^t_\ell . \tag{1a}$$

Следовательно, $F_m(t)$ есть параметры, термодинамически сопряженные с величинами $\langle P_m \rangle_\ell^t \equiv Sp(\rho_\ell P_m)$. Энтропия распределения (1) имеет вид

$$S = -Sp(\rho_\ell \ln \rho_\ell) = \Phi + \sum_m \langle P_m \rangle_\ell^t F_m(t),$$

причем

$$\frac{\delta S}{\delta \langle P_m \rangle_\ell^t} = F_m(t). \tag{1б}$$

Квазиравновесное распределение ρ_ℓ не является интегралом уравнения Лиувилля и, следовательно, не описывает необратимых процессов в системе.

Для построения обобщенных уравнений переноса, описывающих необратимые процессы, необходимо иметь явное выражение для НСО, отысканием которого мы и займемся.

Рассмотрим некоторый оператор $L(P, F(t))$, зависящий от обоих наборов величин P_m и $F_m(t)$. Явный вид функции L пока не фиксирован. Выражение вида

$$\begin{aligned}
\widetilde{L(P,F(t))} &= \epsilon \int_{-\infty}^{0} dt' e^{\epsilon t'} L(P(t'), F(t+t')) = \\
&= \epsilon \int_{-\infty}^{0} dt' e^{\epsilon t'} e^{\frac{it'H}{h}} L(P, F(t+t')) e^{-\frac{it'H}{h}} = \\
&= L(P, F(t)) - \int_{-\infty}^{0} dt' e^{\epsilon t'} \dot{L}(P(t'), F(t+t')),
\end{aligned} \tag{2}$$

где

$$\dot{L}(P, F(t)) = \frac{\partial L(P, F(t))}{\partial t} + \frac{1}{ih}[L(P, F(t)), H],$$

а $P_m(t')$ есть операторы P_m в гейзенберговском представлении с гамильтонианом H, является интегралом уравнения

$$\frac{\partial \tilde{L}}{\partial t}+\frac{1}{ih}[\tilde{L},H]=0 \tag{3}$$

при $\epsilon\to 0$ и, следовательно, представляет собой инвариантную (точнее, квазиинвариантную) часть оператора $L(P,F(t))$ по отношению к эволюции с гамильтонианом H.

Если в качестве оператора L взять квазиравновесный статистический оператор ρ_ℓ,

$$L(P,F(t))=\rho_\ell,$$

то НСО, представляемый выражением

$$\rho=\tilde{\rho}_\ell=\epsilon\int_{-\infty}^{0}dt'e^{\epsilon t'}e^{S(t+t',t')}=e^{-S(t,0)}+$$

$$+\int_{-\infty}^{0}dt'e^{\epsilon t'}\int_0^1 d\tau\, e^{-\tau S(t+t',t')}\dot{S}(t+t',t')e^{(\tau-1)S(t+t',t')}, \tag{4}$$

где

$$\dot{S}(t,t')=e^{\frac{it'H}{h}}\dot{S}(t,0)e^{\frac{-it'H}{h}}$$

$$\dot{S}(t,0)=\frac{\partial S(t,0)}{\partial t}+\frac{1}{ih}[S(t,0),H]= \tag{5}$$

$$=\Sigma\{\dot{P}_m F_m(t)+(P_m-\langle P_m\rangle^t_\ell)\dot{F}_m(t)\}$$

$$\dot{P}_m=\frac{1}{ih}[P_m,H],\quad \dot{F}_m(t)=\frac{\partial F_m(t)}{\partial t}$$

будет также интегралом уравнения Лиувилля при $\epsilon \to 0$, причем этот предел следует вычислять после устремления объема системы к бесконечности при вычислении средних. Действительно, согласно выражению (4),

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{ih}[\rho, H] =$$

$$= \epsilon \int_{-\infty}^{0} dt' e^{\epsilon t'} \int_{0}^{1} d\tau\, e^{-\tau S(t+t',t')} \dot{S}(t+t',t') e^{(\tau-1) S(t+t',t')} \tag{6}$$

и правая часть уравнения (6) исчезает при $\epsilon \to 0$, если производная энтропии по времени стремится к нулю при $t' \to -\infty$. В случае, если операторы P_m – интегралы движения, то НСО (4) переходит в обобщенное распределение Гиббса.

Нетрудно видеть, что НСО (4) нормирован на единицу:

$$Sp\,\rho = Sp\,\tilde{\rho}_\ell = Sp\,\rho_\ell = 1.$$

Таким образом, НСО ρ_ℓ является интегралом уравнения Лиувилля при любых функциях $F_m(t)$. Наложим на эти функции условия

$$\langle P_m \rangle^t = \langle P_m \rangle_\ell^t, \quad \langle P_m \rangle^t = Sp\,(P_m \rho). \tag{7}$$

Теперь величины $\langle P_m \rangle^t$ и $F_m(t)$ связаны между собой квазиравновесными термодинамическими равенствами

$$\langle P_m \rangle^t = -\frac{\delta \Phi}{\delta F_m(t)}, \quad F_m(t) = \frac{\delta S}{\delta \langle P_m \rangle^t}. \tag{8}$$

Обобщенные уравнения переноса получим, усредняя операторные уравнения движения для величины $\dot{P}_m$ по распределению (4). При этом, используя соотношения (7) и (8), находим

$$\frac{\partial}{\partial t} < P_m >^t = < \dot P_m >^t$$

$$-\sum_n \frac{\delta^2 \Phi}{\delta F_m(t)\delta F_n(t)} \dot F_n(t) = Sp\{ \dot P_m \epsilon \int_{-\infty}^{0} dt' e^{\epsilon t'} e^{-S(t+t',t)} \} \qquad (9)$$

или, в другой форме:

$$\dot F_m(t') = \frac{\partial}{\partial t} \frac{\delta S}{\delta < P_m >^t_\ell} = \sum_n \frac{\delta^2 S}{\delta < P_m >^t \delta < P_n >^t} < \dot P_n >^t . \qquad (10)$$

Уравнения (9) и (10) тождественны между собой, поскольку термодинамические равенства (8) приводят к соотношениям ортогональности /7/

$$\sum_{n'} \frac{\delta^2 \Phi}{\delta F_m(t)\delta F_{n'}(t)} \frac{\delta^2 S}{\delta < P_{n'} >^t \delta < P_n >^t} = -\delta_{mn} . \qquad (11)$$

Производство энтропии принимает вид

$$\dot S = < S(t,0) >^t = \sum_m < \dot P_m >^t F_n(t) =$$
$$= -\sum \frac{\delta^2 \Phi}{\delta F_m(t)\delta F_n(t)} \dot F_n(t) F_m(t), \qquad (12)$$

откуда следует, что величины $F_m(t)$ и $< \dot P_m >^t$ имеют смысл сопряженных термодинамических сил и потоков, соответственно.

Обобщенные уравнения переноса (9) можно записать в другой форме, исключив с помощью соотношений (7) производные по времени от функций $F_m(t)$, входящие в правую часть этих уравнений. В результате получаем

$$-\sum_n \frac{\delta^2 \Phi}{\delta F_m(t)\delta F_n(t)} \dot F_n(t) = \langle \dot P_m \rangle_\ell^t +$$

$$+\int_{-\infty}^{0} dt' e^{\epsilon t'} \int_0^1 d\tau \sum_n Sp\{ \dot P_m e^{-\tau S(t+t',t')} [\dot P_n(t') F_n(t+t') +$$

$$+\sum (P_n(t') - \langle P_n \rangle^{t+t'}) \frac{\delta^2 S(t+t')}{\delta\langle P_n\rangle^{t+t'} \delta\langle P_k\rangle^{t+t'}} \langle \dot P_k \rangle^{t+t'}] e^{(\tau-1)S(t+t',t')} \}. \qquad (13)$$

Следует отметить, что уравнения (13) в рамках принятой схемы сокращенного описания неравновесных систем являются точными. Упрощение этих уравнений возможно при наличии малого параметра. В качестве примера такого упрощения мы рассмотрим случай, когда гамильтониан системы имеет вид

$$H = H_0 + V,$$

где V – малое возмущение. Допустим также, что операторы P_m удовлетворяют уравнениям движения

$$\dot P_m = \sum_n a_{mn} P_n + \dot P_{m(V)}, \quad \dot P_{m(V)} = \frac{1}{i\hbar}[P_m, V],$$

где a_{mn} – матрица c-чисел. Такой пример изучен в работах /4,5/. В этом случае оператор производства энтропии $\dot S(t,0)$ не содержит членов нулевого порядка по V (см. работы /5/ и /7/) и имеет вид

$$\dot S(t,0) = \sum_m \{ \dot P_{m(V)} F_m(t) + \sum_n (P_m - \langle P_m \rangle^t) \frac{\delta^2 S(t)}{\delta\langle P_m\rangle^t \delta\langle P_n\rangle^t} \langle \dot P_{n(V)} \rangle \}. \qquad (14)$$

Таким образом, в нулевом приближении по V оператор энтропии $S(t,0)$ является интегралом движения. Поэтому при $V=0$ имеем $S(t+t',t') = S(t,0)$.

Рассмотрим теперь обобщенные уравнения переноса (13) с точностью до членов второго порядка по V включительно. При этом, очевидно, можно опустить V в операторах эволюции по t и τ и мы получаем уравнения

$$- \sum (P_m , P_n)\dot{F}_n (t) = \sum_n a_{mn} < P_n >^t + < \dot{P}_{m(V)} >^t_\ell +$$
$$+ \int_{-\infty}^{0} dt' e^{\epsilon t'} \sum_n (\dot{P}_{m(V)} , \dot{P}_{n(V)} (t'))^t F_n (t+t') + \qquad (15)$$
$$+ \int_{-\infty}^{0} dt' e^{\epsilon t'} \sum_{n,k} (\dot{P}_{m(V)} , P_n (t'))^t \frac{\delta^2 S(t+t')}{\delta < P_n >^{t+t'} \delta < P_k >^{t+t'}} < \dot{P}_{k(V)} >^{t+t'} ,$$

где скобки типа $(P_m , P_n)^t$ означают квантовые корреляционные функции

$$(P_m , P_n)^t = \int_0^1 d\tau \, Sp \{ P_m e^{-\tau S(t,0)} (P_n - <P_n>^t) e^{(\tau-1)S(t,0)} \}. \qquad (16)$$

Производство энтропии $\dot{S}$ во втором порядке по V можно записать в виде

$$\dot{S} = \int_{-\infty}^{0} dt' e^{\epsilon t'} (\dot{S}(t,0), \dot{S} (t+t', t'))^t . \qquad (17)$$

Уравнения (8), (12), (15) и (17) совпадают с уравнениями, полученными в /5,7/ методом квазиинтегралов движения, развитым в работах одного из авторов /1/ и уравнениями, полученными Пелетминским и Яценко в работе /4/ собственным методом.

3. Представление НСО в виде канонического распределения квазиинтегралов движения

Если в качестве оператора $L(P,F(t))$ взять оператор энтропии системы $S(t,0)$,

$$L(P, F(t)) = -\ln \rho_\ell ,$$

то НСО , записанный в форме

$$\rho = \exp\{\widetilde{\ln \rho_\ell}\} = \exp\{-\widetilde{S}(t,0)\} = \exp\{-\epsilon \int_{-\infty}^{0} dt' e^{\epsilon t'} S(t+t',t')\} =$$

$$= \exp\{-S(t,0) + \int_{-\infty}^{0} dt' e^{\epsilon t'} \dot{S}(t+t',t')\}, \qquad (18)$$

также есть интеграл уравнения Лиувилля при $\epsilon \to 0$ и соответствует схеме описания необратимых процессов, развитой в работах /1/. НСО (18) может быть получен из условия максимума информационной энтропии при сохранении нормировки $\mathrm{Sp}\,\rho = 1$ и постоянстве средних $\langle P_m \rangle^{t_1}$ для всех моментов прошлого в интервале $-\infty \le t_1 \le 1$ /7/. Эта форма записи является прямым обобщением канонических распределений Гиббса на неравновесный случай, поскольку оператор

$$\widetilde{S}(t,0) - \epsilon \int_{-\infty}^{0} dt' e^{\epsilon t'} \Phi(t+t') = \sum_m \epsilon \int_{-\infty} dt' e^{\epsilon t'} P_m(t') F_m(t+t') \qquad (19)$$

представляет собой сумму квазиинвариантных частей операторов $P_m F_m(t)$. В случае, когда $P_m F_m(t)$ являются точными интегралами движения, НСО (18) переходит в обобщенное каноническое распределение Гиббса. Возникает вопрос, не является ли сокращенное описание неравновесного процесса с помощью НСО (18) полностью эквивалентным его описанию с помощью НСО (5)? К этому вопросу мы надеемся вернуться в одной из следующих статей.

4. Точные интегралы уравнения Лиувилля

Если статистический оператор $\rho(t,0)$ удовлетворяет уравнению Лиувилля

$$\frac{\partial\rho(t,0)}{\partial t}+\frac{1}{ih}[\rho(t,0),H]=0, \tag{20}$$

т.е.

$$\frac{d\rho(t,t)}{dt}=0, \tag{20a}$$

где

$$\rho(t,t)=e^{\frac{iHt}{h}}\rho(t,0)e^{\frac{-iHt}{h}},$$

то он совпадает со своей квазиинвариантной частью

$$\widetilde{\rho(t,0)}=\epsilon\int\limits_{-\infty}^{0}dt'\,e^{\epsilon t'}\rho(t+t',t') \tag{21}$$

при любом $\epsilon>0$.

Действительно, интегрируя (21) по частям, запишем это условие в виде

$$\widetilde{\rho(t,0)}=\rho(t,0)-\int\limits_{-\infty}^{0}dt'e^{\epsilon t'}\frac{d\rho(t+t',t')}{dt'}, \tag{21a}$$

или

$$\widetilde{\rho(t,t)}=\rho(t,t)-\int\limits_{-\infty}^{0}dt'e^{\epsilon t'}\frac{d\rho(t+t',t+t')}{dt'}. \tag{21б}$$

Следовательно, если $\rho(t,t)$ удовлетворяет уравнению Лиувилля (20a), то

$$\widetilde{\rho}(t,t) = \rho(t,t) \qquad \widetilde{\rho}(t,0) = \rho(t,0), \tag{22}$$

что и требовалось доказать.

Справедливо и обратное утверждение. Если $\rho(t,0)$ удовлетворяет (22), то он удовлетворяет и уравнению Лиувилля.

Действительно, из (22) с учетом (21б) следует, что

$$\int_{-\infty}^{0} dt' e^{\epsilon t'} \frac{d\rho(t+t', t+t')}{dt'} = 0 \tag{23}$$

при любых t и ϵ. Это возможно лишь при

$$\frac{d\rho(t+t', t+t')}{dt'} = 0, \tag{23a}$$

т.е. если $\rho(t,0)$ удовлетворяет уравнению Лиувилля.

Операторы $\widetilde{L(P,F(t))}$ и НСО (4) и (18) являются интегралами уравнений движения лишь в пределе при $\epsilon \to 0$. Операция (2) представляет собой некоторое временное сглаживание выражения $L(P,F(t))$. Можно ожидать поэтому, что повторное применение этой операции даст более точные выражения для интегралов движения. Применяя к оператору $L(P,F(t))$ последовательно n-раз операцию взятия инвариантной части, что обозначаем индексом n над волнистой чертой, получаем

$$\overset{n}{\widetilde{L}} = \epsilon^n \int_{-\infty}^{0} \cdots \int_{-\infty}^{0} dt_1 \ldots dt_n \, L(P(t_1 + .. + t_n) F(t + t_1 + .. t_n)) =$$

$$= L(P,F(t)) - \sum_{n=1}^{n} \epsilon^{k-1} \int_{-\infty}^{0} \cdots \int_{-\infty}^{0} dt_1 \ldots dt_k \, e^{\epsilon(t_1 + .. + t_k)} \cdot L(P(t_1 + .. + t_k) F(t + t_1 + .. + t_k)) = \tag{24}$$

$$= \sum_{k=0}^{n} (-1)^k \frac{n!}{k!(n-k)!} \int_{-\infty}^{0} \cdots \int_{-\infty}^{0} dt_1 \ldots dt_k \, e^{\epsilon(t_1 + .. + t_k)} \frac{d^k}{dt_1 .. dt_k} L(P(t_1 + \ldots + t_k) F(t + t_1 + .. + t_k)),$$

где выполнено интегрирование по частям. Рассмотрим предел при $n \to \infty$ выражения (20):

$$\lim_{n\to\infty} \widetilde{L}^{n} = \lim_{n\to\infty} \epsilon^{n} \int_{-\infty}^{0} \cdots \int_{-\infty}^{0} dt_1 \, \ldots dt_n \, e^{\epsilon(t_1+..+t_n)} \, L(P(t_1+..+t_n)F(t+t_1+\ldots+t_n)), \qquad (25)$$

предполагая существование этого предела. Легко показать, что операторы (24) и (25) удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\frac{d}{dt}\widetilde{L}^{n} = \frac{\partial \widetilde{L}^{n}}{\partial t} + \frac{1}{ih}[\widetilde{L}^{n}, H] = \epsilon(\widetilde{L}^{n-1} - \widetilde{L}^{n}) = \dot{\widetilde{L}}^{n}. \qquad (26)$$

$$\frac{d}{dt} \lim_{n\to\infty} \widetilde{L}^{n} = 0$$

Таким образом, оператор $\lim\limits_{n\to\infty} \widetilde{L}^{n}$ является точным инвариантом.

Это дает возможность построения НСО, явившегося точным интегралом уравнения Лиувилля. Действительно, полагая $L=S(t,0)$ и $L=\exp(-S(t,0))$, получаем, соответственно

$$\rho = \exp(-\lim_{n\to\infty} \widetilde{S(t,0)}^{n}), \quad \rho = \lim_{n\to\infty} \widetilde{\exp(-S(t,0))}^{n}, \qquad (27)$$

причем $\dfrac{\partial\rho}{\partial t} + \dfrac{1}{ih}[\rho, H] = 0$, т.е. НСО (27) действительно удовлетворяет уравнению Лиувилля при любом ϵ .

В заключение заметим, что НСО (4) похож на НСО, получаемый по методу Робертсона /8/. Отличие состоит в том, что в работах Робертсона используются начальные условия совпадения статистического оператора с квазиравновесным при $t=0$, а мы используем граничные условия такие же, как и в формальной теории столкновений Гелманна и Голдбергера /9/. По-видимому, с этим связана простота излагаемого метода.

Литература

1. Д.Н. Зубарев. ДАН СССР, 140, 92 (1961), 162, 52, (1965), 164, 573 (1965).
2. Н.Н. Боголюбов. "Проблемы динамической теории в статистической физике" Гостехиздат М., (1946).
3. Mc. Lennan. Phys. Fluids., 4, 1327(1961). Adv. Chem. Phys., 5, 261(1963).
4. С.В. Пелетминский, А.А. Яценко. ЖЭТФ, 53, 1327 (1967).
5. Л.А. Покровский. ДАН СССР, 183, 806, 1968.
6. E.T. Jaynes. Phys. Rev., 106, 620 (1957), 108, 171 (1957).
7. Д.Н. Зубарев, В.П. Калашников. ТМФ, 1, 137, 1969.
8. B. Robertson. Phys. Rev., 144, 151 (1966); 160, 175 (1967).
9. M. Gell-Mann, M.L. Goldberger. Phys. Rev., 91, 398 (1953).

Рукопись поступила в издательский отдел
2 марта 1970 года.