ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

Р4 - 4761

А.Г. Башкиров, Д.Н. Зубарев

ОБОБЩЕННОЕ УРАВНЕНИЕ КРАМЕРСА-ФОККЕРА-ПЛАНКА

ЛАБОРАТОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

1969

P4 - 4761

А.Г. Башкиров, Д.Н. Зубарев

ОБОБЩЕННОЕ УРАВНЕНИЕ КРАМЕРСА-ФОККЕРА-ПЛАНКА

Направлено в журнал "Physica"

§1. Введение

Основной задачей неравновесной статистической механики является вывод из первых принципов уравнений для макроскопических величин термодинамики необратимых процессов. Существенным вкладом в ее решение явились появившиеся почти одновременно работы М. Грина /1/, Хашизуми /2/ и Ямамото /3/, в которых была построена феноменологическая (стохастическая) теория эволюции макроскопической классической системы, описываемой набором "больших переменных" (gross variables), средние значения которых достаточны для полного макроскопического описания системы. В работах /1-3/ на основе предположения о стохастическом марковском характере эволюции больших переменных было получено уравнение Крамерса-Фоккера-Планка для функции распределения этих переменных, которое затем использовалось для вывода уравнений переноса. В частности, Грин /1/ таким путем вывел уравнения гидродинамики Навье-Стокса и впервые нашел формальные выражения для кинетических коэффициентов через корреляционные функции динамических переменных (которые впоследствии стали называть формулами Кубо).

Для квантового случая уравнение Крамерса-Фоккера-Планка было получено таким же методом Ван Кампеном /4,5/, который попутно рассмотрел характерные свойства больших переменных в квантовом случае.

Более последовательный статистико-механический подход содержится в работе Цванцига [6], который получил для классического случая уравнение Крамерса-Фоккера-Планка из уравнения Лиувилля методом проекционного оператора. Найденное им уравнение по форме совпадает с уравнением, полученным Грином, но содержит динамические переменные вместо случайных величин.

Для квантовой системы, описываемой набором больших переменных Ван Кампена, подобное рассмотрение было проведено Сьюэлом [7], который методом проекционного оператора Цванцига вывел уравнение Крамерса-Фоккера-Планка, аналогичное полученному Ван Кампеном.

В настоящей работе будет предложен очень простой и общий вывод подобных уравнений методом статистического оператора, разработанного одним из авторов [3].

В §2 мы кратко обсудим некоторые ограничения, налагаемые на систему, и введем формальный аппарат ее микроскопического описания. Далее в §3 мы построим неравновесный статистический оператор, который в §4 будет использован для вывода кинетического уравнения Крамерса-Фоккера-Планка.

§2. Микроскопическое описание системы

Будем изучать поведение подсистемы, слабо взаимодействующей с большой термодинамически равновесной системой – термостатом. Полный гамильтониан системы записывается в виде

$$\mathcal{H} = H_1 + H_2 + V_{12} \ , \tag{2.1}$$

где H_1 – гамильтониан подсистемы, H_2 – гамильтониан термостата, V_{12} – взаимодействие между ними, которое считается малым.

Для описания подсистемы мы будем пользоваться "большими переменными", подобными используемым Ван Кампеном [4,5] и Сьюэллом [7]. Это представление мы будем называть a -представлением.

В a -представлении микроскопическое состояние системы задается собственными значениями $a = \{a^{(l)}\}$ набора коммутирующих между собой операторов $a = \{a^{(l)}\}$. Спектр $a_k^{(l)}$ некоторых операторов $a^{(l)}$ может оказаться дискретным, но если рассматривать далее лишь достаточно гладкие функции от a, то можно считать, что все $\{a^{(l)}\}$ имеют сплошной спектр.

Далее мы ограничимся рассмотрением лишь таких случаев, когда гамильтониан H_1 можно представить в виде суммы

$$H_1 = H_0 + V_1 \ , \tag{2.2}$$

первое слагаемое которой коммутирует со всеми операторами a

$$[a, H_0] = 0,$$

а второе слагаемое V_1 мало. Тогда

$$\dot{a} = \frac{1}{i\hbar}[a, \mathcal{H}] = \frac{1}{i\hbar}[a, V] \tag{2.3}$$

представляет собой малую величину, где

$$V = V_1 + V_{12} \ . \tag{2.4}$$

Для макроскопического описания подсистемы мы будем пользоваться a -представлением статистического оператора $\rho(t)$

$$f(\alpha,t)=\langle n(\alpha)\rangle, \tag{2.5}$$

где

$$\langle\ldots\rangle=\mathrm{Sp}\{\rho(t)\ldots\}, \tag{2.6}$$

$$n(\alpha)=\delta(\alpha-a)=\Pi\,\delta(\alpha^{(l)}-a^{(l)}). \tag{2.7}$$

При этом среднее значение любого оператора $M(a)$ можно записать в виде

$$\langle M(a)\rangle=\langle\int d\alpha\, n(\alpha)M(a)\rangle=\int f(\alpha,t)M(\alpha)d\alpha, \tag{2.8}$$

откуда следует, что $f(\alpha,t)$ является функцией распределения подсистемы по состояниям α.

Запишем уравнение движения для оператора (2.7)

$$\dot n(\alpha)=\frac{1}{ih}[n(\alpha),\mathcal{H}]=\frac{1}{ih}[n(\alpha),V]. \tag{2.9}$$

Как показано в Приложении, это уравнение можно представить в форме закона сохранения

$$\dot n(\alpha)=-\frac{\partial}{\partial\alpha}j(\alpha), \tag{2.10}$$

где

$$j(\alpha)=n(\alpha)\dot a+\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial\alpha}n(\alpha)[a,\dot a]+\ldots \tag{2.11}$$

Усреднение уравнения (2.10) со статистическим оператором $\rho(t)$, удовлетворяющим уравнению Лиувилля, дает соотношение

$$\frac{\partial}{\partial t}f(\alpha,t)=-\frac{\partial}{\partial\alpha}\langle j(\alpha)\rangle, \tag{2.12}$$

которое может быть использовано для вывода кинетического уравнения для $f(\alpha,t)$. При этом нам понадобится явная форма оператора $\rho(t)$, отысканию которой и будет посвящен следующий раздел.

§3. Неравновесный статистический оператор

Согласно разработанному одним из авторов (ДНЗ) методу /8/, неравновесный статистический оператор можно представить в форме функционала от интеграла движения, соответствующего закону сохранения (2.10)

$$\begin{aligned}\rho(t)&=Q^{-1}\exp\{-\beta\mathcal{H}+\beta\int d\alpha\,\epsilon\int_{-\infty}^{0}dt_1 e^{\epsilon t_1}\phi(\alpha,t+t_1)n(\alpha,t_1)\}=\\&=Q^{-1}\exp\{-\beta\mathcal{H}+\beta\int d\alpha\,\phi(\alpha,t)n(\alpha)-\\&-\beta\int d\alpha\int_{-\infty}^{0}dt_1 e^{\epsilon t_1}[\phi(\alpha,t+t_1)\dot n(\alpha,t_1)+\dot\phi(\alpha,t+t_1)n(\alpha,t_1)]\}\end{aligned} \tag{3.1}$$

или с учетом (2.10)

$$\begin{aligned}\rho(t)&=Q^{-1}\exp\{-\beta\mathcal{H}+\beta\int d\alpha\,\phi(\alpha,t)n(\alpha)-\\&-\beta\int d\alpha\int_{-\infty}^{0}dt_1 e^{\epsilon t_1}[\frac{\partial\phi(\alpha,t+t_1)}{\partial\alpha}j(\alpha,t_1)+\dot\phi(\alpha,t+t_1)n(\alpha,t_1)]\},\end{aligned} \tag{3.2}$$

где $\epsilon \to 0$ после взятия термодинамического предела, а $\phi(a,t)$ есть функция от $f(a,t)$, определяемая из условия

$$\langle n(a)\rangle = \langle n(a)\rangle_\ell \,, \tag{3.3}$$

где $\langle\ldots\rangle_\ell$ – усреднение с "локально равновесной" функцией распределения

$$\rho_\ell = Q_\ell^{-1} \exp\{-\beta \mathcal{H} + \beta \int da\, \phi(a,t)\, n(a)\}\,. \tag{3.4}$$

Для исключения из (3.2) члена с $\dot\phi$ продифференцируем обе части (3.3) по времени

$$\begin{aligned}\langle \dot n(a)\rangle &= -\frac{\partial}{\partial a}\langle j(a)\rangle = \beta(\dot\phi - \bar{\dot\phi}) f(a,t) \simeq \\ &\simeq \beta \dot\phi(a,t) f(a,t),\end{aligned} \tag{3.5}$$

где мы пренебрегли членом

$$\bar{\dot\phi} = \int da\, \dot\phi(a,t) f(a,t), \tag{3.6}$$

имеющим величину порядка среднего $\langle \dot a\rangle_\ell$, которое, как будет показано ниже (см. (4.5)), порядка V^2.

Теперь видно, что учет в статистическом операторе (3.2) члена с $\dot\phi$ приведет при вычислении среднего потока $\langle j(a)\rangle$ к появлению членов типа $\langle j(a)\rangle\langle j(a)\rangle$, имеющих более высокий порядок малости по V. Поэтому в (3.2) можно не учитывать член с $\dot\phi$.

Итак, в линейном приближении по V статистический оператор (3.2) принимает вид

$$\rho = \rho_\ell - \rho_\ell \int_0^\beta d\lambda \int da \int_{-\infty}^0 dt_1\, e^{\epsilon t_1} \frac{\partial \phi(a, t+t_1)}{\partial a} \left(j(a, t_1 + ih\lambda) - \langle j(a, t_1 + ih\lambda)\rangle_\ell\right) \tag{3.7}$$

§4. Вывод кинетического уравнения

Теперь используем полученную форму $\rho(t)$ для вычисления правой части уравнения (2.12)

$$\begin{aligned}\langle j(a)\rangle &= \langle j(a)\rangle_\ell - \int_0^\beta d\lambda \langle \int da' \int_{-\infty}^0 dt_1\, e^{\epsilon t_1} \frac{\partial\phi(a', t+t_1)}{\partial a'} j(a) j(a',t')\rangle_\ell = \\ &= \langle j(a)\rangle_\ell - \int_0^\beta d\lambda \langle \int da' \int_{-\infty}^0 dt_1\, e^{\epsilon t_1} \frac{\partial\phi(a', t+t_1)}{\partial a'} \left(n(a)\dot a + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial a} n(a)[a,\dot a] + \ldots\right) \times \\ &\times \left(n(a',t')\dot a(t') + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial a'} n(a',t')[a(t'), \dot a(t')] + \ldots\right)\rangle_\ell = \\ &= \langle j(a)\rangle_\ell - \int_0^\beta d\lambda \langle \int da' \int_{-\infty}^0 dt_1\, e^{\epsilon t_1} \frac{\partial\phi(a', t+t_1)}{\partial a'} \left(n(a)\dot a\, n(a')\dot a(t') + \right. \\ &\left. + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial a} n(a)[a,\dot a] n(a')\dot a(t') + \frac{1}{2} n(a)\dot a \frac{\partial}{\partial a'} n(a')[a, \dot a(t')] + \ldots\right)\rangle_\ell \,,\end{aligned} \tag{4.1}$$

где мы ввели $t' = t_1 + ih\lambda$ и ограничились членами первого порядка по $\partial/\partial a$ и $\partial/\partial a'$, а также с точностью до членов более высокого порядка по V положили $n(a,t') = n(a)$, $a(t') = a$.

Рассмотрим теперь каждое из слагаемых в правой части (4.1) отдельно. Для первого из них в линейном приближении по V имеем

$$\begin{aligned}\langle j(a)\rangle_\ell &= \langle n(a)\dot a\rangle_\ell + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial a}\langle n(a)[a,\dot a]\rangle_\ell = \\ &= f(a,t)\langle n(a)\dot a\rangle_0 + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial a} f(a,t)\langle n(a)[a,\dot a]\rangle_0 \,,\end{aligned} \tag{4.2}$$

где

$$\langle n(a)\ldots\rangle_\ell = f(a,t)\langle n(a)\ldots\rangle_0 , \tag{4.3}$$

$$\langle\ldots\rangle_0 = \mathrm{Sp}\{\rho^{(0)}\ldots\}, \tag{4.4}$$
$$\rho^{(0)} = e^{-\beta \mathcal{H}} / \mathrm{Sp}\{n(a)e^{-\beta\mathcal{H}}\}$$

– условный равновесный статистический оператор.

Нетрудно убедиться, что все слагаемые в правой части (4.2) имеют второй порядок малости по взаимодействию. Действительно,

$$\langle n(a)\dot{a}\rangle_0 = \sum_k \langle a_k|\rho^{(0)}\delta(a-a)\dot{a}\,|a_k\rangle = \sum_{k,n}\rho^{(0)}_{k,n}\delta(a-a_n)\dot{a}_{nk} , \tag{4.5}$$

$$\langle n(a)[a,\dot{a}]\rangle_0 = \sum_{k,n}\rho^{(0)}_{kn}\delta(a-a_n)(a_n-a_k)\dot{a}_{nk} , \tag{4.6}$$

откуда видно, что отличный от нуля вклад дают лишь недиагональные в a -представлении матричные элементы статистического оператора $\rho^{(0)}$, пропорциональные V . Поэтому произведение этих матричных элементов на матричные элементы оператора $\dot{a}$ дают члены второго порядка малости по V.

Второй член в правой части (4.1) можно представить в виде

$$-\int_0^\beta d\lambda \int da \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \frac{\partial\phi(a',t+t_1)}{\partial a'}\langle n(a)\dot{a}n(a')\dot{a}(t')\rangle_\ell . \tag{4.7}$$

Рассмотрим входящую в это выражение корреляционную функцию

$$\langle n(a)\dot{a}n(a')\dot{a}(t')\rangle_\ell = f(a,t)\langle n(a)\dot{a}n(a')\dot{a}(t')\rangle_0 =$$
$$= f(a,t)\sum_{ijk}\rho^{(0)}_{ik}\delta(a-a_k)\dot{a}_{kj}\delta(a'-a_j)\dot{a}_{ji}(t'). \tag{4.8}$$

Далее будет совершенно естественным предположить, что матричные элементы $\dot{a}_{aa'}$ наиболее существенны лишь при малом различии между a и a' (так как потенциал V мал, а энергия подсистемы $H_0(a)$ есть функция a). Тогда производную $\partial\phi(a')/\partial a'$ из (4.7) можно записать в виде

$$\frac{\partial\phi(a')}{\partial a'} = \frac{\partial\phi(a)}{\partial a} + \frac{\partial^2\phi(a)}{\partial a^2}(a'-a), \tag{4.9}$$

где мы, как и ранее, ограничиваемся членами второго порядка по $\partial/\partial a$. Нетрудно показать, что с точностью до членов более высокого порядка по V корреляционная функция (4.8) является симметричной функцией разности $a'-a$. Действительно,

$$\sum_i \rho^{(0)}_{a_i a}\dot{a}_{aa'}\dot{a}_{a'a_i}(t') \cong \rho^{(0)}|\dot{a}_{aa'}|^2\chi(t'), \tag{4.10}$$

где $\chi(t')$ учитывает зависимость корреляционной функции от времени. Отсюда очевидно, что подстановка (4.9) и (4.8) в (4.7) дает

$$-\int_0^\beta d\lambda \int dt_1 e^{\epsilon t_1}\frac{\partial\phi(a,t+t_1)}{\partial a} f(a,t)\langle n(a)\dot{a}\dot{a}(t')\rangle_0 , \tag{4.11}$$

так как интеграл по a' со вторым слагаемым из (4.9) равен нулю.

Аналогичным образом можно рассмотреть остальные члены (4.1). В том же приближении, что и (4.11), они будут равны нулю. Иными словами, члены разложения $\langle j\rangle$ имеют более высокий порядок малости по $\partial/\partial a$.

Для того чтобы исключить из (4.11) множитель $\partial\phi/\partial a$, воспользуемся явной формой $f(a,t)$ в нулевом приближении по V

$$f(a,t) \approx e^{-\beta H_0(a)+\beta\phi(a,t)} \tag{4.12}$$

откуда

$$\frac{\partial\phi(a,t+t_1)}{\partial a}=\frac{\partial H_0}{\partial a}+kT\,\frac{\partial\ \ln f(a,t+t_1)}{\partial a}. \qquad (4.13)$$

Подставляя в правую часть уравнения (2.12) вместо $\langle\dot{q}(a)\rangle$ полученные выражения (4.1), (4.2) и (4.11), с учетом (4.13) находим

$$\frac{\partial f(a,t)}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial a}f(a,t)\langle n(a)\dot{a}\rangle_0+\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial a^2}f(a,t)\langle n(a)[a,\dot{a}]\rangle_0=$$
$$=\frac{\partial}{\partial a}f(a,t)\int_0^{\beta}d\lambda\int_{-\infty}^{0}dt_1e^{\epsilon t_1}\left(\frac{\partial H_0(a)}{\partial a}+kT\,\frac{\partial \ln f(a,t+t_1)}{\partial a}\right)\langle n(a)\dot{a}\dot{a}(t')\rangle_0. \qquad (4.14)$$

Полученное уравнение является немарковским уравнением эволюции подсистемы, находящейся в контакте с термостатом.

Для достаточно медленных процессов (характерное время которых много больше времени релаксации корреляционных функций) уравнение (4.14) переходит в уравнение Крамерса-Фоккера-Планка в обобщенных переменных

$$\frac{\partial f(a,t)}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial a}f(a,t)\langle n(a)\dot{a}\rangle_0+\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial a^2}f(a,t)\langle n(a)[a,\dot{a}]\rangle_0=$$
$$=\frac{\partial}{\partial a}\mathfrak{Z}(a)\left(\frac{\partial H_0(a)}{\partial a}f(a,t)+kT\,\frac{\partial f(a,t)}{\partial a}\right), \qquad (4.15)$$

где тензор

$$\mathfrak{Z}_{ik}(a)=\int_0^{\beta}d\lambda\int_{-\infty}^{0}dt\,e^{\epsilon t_1}\langle n(a)\dot{a}^{(i)}\,\dot{a}^{(k)}(t+i\hbar\lambda)\rangle_0 \qquad (4.16)$$

– обобщенный коэффициент трения.

Если состояние системы заведомо является достаточно однородным по a, то можно пренебречь третьим членом в левой части (4.15) и переписать его в виде

$$\frac{\partial f(a,t)}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial a}f(a,t)\langle n(a)\dot{a}\rangle_0=$$
$$=\frac{\partial}{\partial a}\left[kT\,\mathfrak{Z}(a)W(a)\,\frac{\partial}{\partial a}\left(\frac{f(a,t)}{W(a)}\right)\right], \qquad (4.17)$$

где мы ввели

$$W(a)=\mathrm{Sp}\{e^{-\beta H}n(a)\}. \qquad (4.18)$$

Это уравнение по своей форме совпадает с уравнением, полученным Цванцигом и Сьюэллом, но отличается определением структурного фактора $W(a)$, который у Цванцига-Сьюэлла имел вид

$$W(a)=\mathrm{Sp}\{n(a)\}. \qquad (4.19)$$

Очевидно, что различие является следствием использования различных формализмов: канонического – в нашей работе, и микроканонического – в работах Цванцига, Сьюэлла и других предшествующих /1-4/. Поэтому у нас энергия системы не входила в число операторов $\{a^{(i)}\}$, в то время как в (4.19) подразумевается, что $n(a)$ является микроканоническим распределением Гиббса.

В отличие от Сьюэлла у нас в левую часть уравнения Крамерса-Фоккера-Планка (4.18) входит член с $\partial/\partial a$, аналогичный имеющемуся в классической (не квантовой) теории Грина и Цванцига, и соответствующий локально равновесным потокам в системе (см., например, исследование природы этого члена в работе Грина /1/). По-видимому, отсутствие этого члена у Сьюэлла является следствием замены гамильтониана системы на оператор энергии, коммутирующий со всеми остальными операторами a.

Приложение

Вычисление коммутатора $[n(\alpha), V]$.

Запишем матричный элемент этого коммутатора в α -представлении

$$\langle \alpha_i | [n(\alpha), V] | \alpha_j \rangle = V_{ij} (\delta(\alpha_i - \alpha) - \delta(\alpha - \alpha_j)).$$

Для вычисления разности δ -функций умножим правую часть этого выражения на производную достаточно гладкую функцию $A(\alpha)$ и проинтегрируем полученное произведение по α. Тогда

$$\int d\alpha\, A(\alpha)(\delta(\alpha-\alpha_i)-\delta(\alpha-\alpha_j)) = -\int d\alpha (A(\alpha_j)-A(\alpha))\,\delta(\alpha-\alpha_i) =$$

$$= -\int d\alpha A(\alpha)\left[\frac{\partial}{\partial\alpha}\delta(\alpha-\alpha_i)(\alpha_i-\alpha_j)+\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}\delta(\alpha-\alpha_i)(\alpha_i-\alpha_j)^2+\ldots\right].$$

Откуда

$$\langle \alpha_i | [n(\alpha), V] | \alpha_j \rangle = -\langle \alpha_i | \frac{\partial}{\partial\alpha}\delta(\alpha-a)[a, V] +$$

$$+\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}\delta(\alpha-a)(aaV-2aVa-Vaa)+\ldots|\alpha_j\rangle =$$

$$= -\langle \alpha_i | \frac{\partial}{\partial\alpha}\delta(\alpha-a)[a, V] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}\delta(\alpha-a)[a,[a,V]]+\ldots|\alpha_j\rangle.$$

Следовательно, коммутатор можно записать в виде

$$[n(\alpha), V] = -\frac{\partial}{\partial\alpha}n(\alpha)[a, V] - \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}n(\alpha)[a,[a,V]] - \ldots$$

или

$$\dot{n}(\alpha) = -\frac{\partial}{\partial\alpha}n(\alpha)\dot{a} - \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}n(\alpha)[a, \dot{a}] - \ldots$$

Литература

1. Green M. J.Chem. Phys., 20, 1281, (1952); 22, 398 (1954).
2. Hashitsume N. Progr. Theor .Phys., 8, 461 (1952).
3. Yamamoto T. Progr. Theor.Phys., 10, 11 (1953).
4. Van Kampen N.G., Physica 20, 603 (1954).
   Physica 23., 7070, 816 (1957).
5. Van Kampen N.G., Fortschr. Physik 4, 405 (1956).
6. Zwanzig R. Phys.Rev ., 124, 983 (1961).
7. Sewell G.L. Physica 31, 1520 (1965).
8. Д.Н. Зубарев. ДАН СССР, 140, 92, 1961, 164, 537, 1965.

Рукопись поступила в издательский отдел
29 октября 1969 года.