Доклады Академии наук СССР
1973. Том 210, № 6

УДК 533.7 *ФИЗИКА*

И. П. ПАВЛОЦКИЙ, Л. Г. ШЕХОВЦОВА

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ НЕРАВНОВЕСНОЙ ЧАСТИЦЫ В ТЕРМОСТАТЕ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 29 IX 1972)

В настоящей работе выводится кинетическое уравнение, описывающее эволюцию матрицы плотности f неравновесной частицы, находящейся в термостате, матрица плотности которого ρ_Σ не меняется со временем. Таким образом, предполагается, что термостат воздействует на частицу, меняя f со временем, тогда как частица не оказывает обратного воздействия на большой термостат. Отметим, что подробное изложение содержится в препринте ([2]) и здесь мы допускаем некоторые сокращения. Классический вариант задачи рассматривался в работе ([1]) одного из авторов, где был сформулирован метод, позволяющий получить кинетическое уравнение любого приближения по малой постоянной взаимодействия ε. Ниже будет получен квантовомеханический аналог. Нашей работе предшествовали близкие ей по содержанию и подходу работы Н. Н. Боголюбова, К. П. Гурова, Н. М. Крылова ([3, 5]), а также А. В. Шелест ([4]).

1. Метод вывода. Рассмотрим систему с гамильтонианом $H = H_0 + H_\Sigma + H_{0\Sigma}$, где H_0 — гамильтониан неравновесной частицы, H_Σ — гамильтониан термостата, состоящего из N одинаковых бесспиновых молекул, и $H_{0\Sigma}$ — гамильтониан взаимодействия неравновесной частицы с термостатом.

Пусть ρ — матрица плотности всей системы. Эволюция ρ со временем определяется уравнением Лиувилля

$$i\hbar(\partial\rho/\partial t) = [H, \rho] \equiv H\rho - \rho H, \tag{1}$$

$$\hbar = h/(2\pi), \quad \mathrm{Sp}\,\rho = 1, \tag{2}$$

где h — постоянная Планка, а шпур в (2) берется по переменным полной системы «термостат и частица».

Матрица плотности f неравновесной частицы определяется равенством

$$f = \mathop{\mathrm{Sp}}_{(\Sigma)}\rho, \tag{3}$$

где шпур берется только по переменным Σ, относящимся к термостату.

Введем коррелятор φ с помощью соотношения

$$\rho = f\rho_\Sigma + \varphi. \tag{4}$$

Как видно из этого определения, $\varphi = 0$, если выделенная частица не взаимодействует с термостатом.

Далее рассмотрим случай центрально-симметричных сил, когда $H_{0\Sigma} = \sum_i \Phi_{0i}(q_0 - q_i)$, и введем фурье-образ потенциала взаимодействия частиц

$$\nu(|p|) = \int dq\,\Phi(|q|)\,e^{\frac{i}{\hbar}(q\cdot p)}. \tag{5}$$

Тогда для пространственно однородного случая справедливо уравнение

$$i\hbar(\partial f/\partial t) = \mathop{\mathrm{Sp}}_{(\Sigma)}[H_{0\Sigma}, \varphi]. \tag{6}$$

Это уравнение будет замкнутым относительно f, если мы выразим коррелятор φ только через f и величины, считающиеся известными. Будем считать известными неизменные во времени равновесные матрицы, характеризующие термостат,

$$F_s = V^s \operatorname*{Sp}_{(s+1,\ldots,N)} \cdot \rho_\Sigma, \quad \operatorname*{Sp}_{(\Sigma)} \rho_\Sigma = 1, \quad s = 1, \ldots, N; \tag{7}$$

здесь V — объем системы, а ρ_Σ — функция распределения Гиббса.

Сначала можно получить специальное представление φ, аналогичное установленному в работах ([1], [3]) (подробнее см. ([2])):

$$\varphi(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau \{[H, f(\tau)\rho_\Sigma + \varphi(\tau)] - ([H_0, f(\tau)] + \operatorname*{Sp}_{(\Sigma)}[H_{0\Sigma}, \varphi(\tau)])\rho_\Sigma\}. \tag{8}$$

Введем явно постоянную взаимодействия ε:

$$H = H^0 + \varepsilon\tilde{H}_{0\Sigma} + \varepsilon\tilde{H}_{\Sigma\Sigma} \equiv H^0 + H_{0\Sigma} + H_{\Sigma\Sigma}, \tag{9}$$

где H^0 — гамильтониан невзаимодействующих частиц (термостата и неравновесной), $\varepsilon\tilde{H}_{0\Sigma}$ — гамильтониан взаимодействия неравновесной частицы с термостатом, $\varepsilon\tilde{H}_{\Sigma\Sigma}$ — гамильтониан взаимодействия частиц термостата друг с другом. Кроме того, положим

$$\varphi = \varphi_0 + \varepsilon\varphi_1 + \varepsilon^2\varphi_2 + \ldots, \tag{10}$$

причем $\varphi_0 = 0$, так как при $\varepsilon \to 0$ взаимодействие исчезает и коррелятор обращается в нуль.

Подставляя (9) и (10) в (8) и принимая во внимание равенство $[H_\Sigma, \rho_\Sigma] = 0$, получим

$$\varepsilon\varphi_1 + \varepsilon^2\varphi_2 + \ldots = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau \{[\tilde{H}_{0\Sigma}, f(\tau)\rho_\Sigma] + [H_0 + \varepsilon\tilde{H}_{0\Sigma} + \varepsilon\tilde{H}_{\Sigma\Sigma}, \varepsilon\varphi_1 + \\ + \varepsilon^2\varphi_2 + \ldots] - \varepsilon \operatorname*{Sp}_{(\Sigma)}[\tilde{H}_{0\Sigma}, \varepsilon\varphi_1 + \varepsilon^2\varphi_2 + \ldots]\rho_\Sigma\}. \tag{11}$$

Будем считать, что $\varphi_k \sim \rho_\Sigma$. Тогда ρ_Σ в последнем слагаемом можно разложить в ряд по степеням ε и приравнять в (11) члены при одинаковых степенях ε. Выпишем первые из уравнений, на которые распадается (11):

$$\begin{gathered}\varphi_1 = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau \{[H^0, \varphi_1] + [\tilde{H}_{0\Sigma}, f(\tau)\rho_\Sigma]\}; \\ \varphi_2 = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau \{[H^0, \varphi_2] + [\tilde{H}_{0\Sigma} + \tilde{H}_{\Sigma\Sigma}, \varphi_1] - \operatorname*{Sp}_{(\Sigma)}([\tilde{H}_{0\Sigma}, \varphi_1]\rho_\Sigma^0)\};\end{gathered} \tag{12}$$

здесь ρ_Σ^0 — матрица, соответствующая распределению невзаимодействующих частиц термостата. Как нетрудно показать, вообще

$$\varphi_k = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t d\tau \{[H^0, \varphi_k] + A_k(\varphi_{k-1}, \ldots, \varphi_1, f_\tau)\}; \tag{13}$$

$$\varphi_k(0) = 0; \quad \varphi_0 = 0; \quad k \geqslant 1,$$

где A_k — известные (рекуррентно определяемые) матрицы.

Уравнение (13) можно записать в другой эквивалентной форме:

$$\varphi_k(t) = i\hbar \int_0^t e^{-\frac{i}{\hbar}H^0(t-\tau)} A_k e^{\frac{i}{\hbar}H^0(t-\tau)}. \tag{14}$$

Учитывая, что ρ_Σ не меняется со временем, имеем, в частности,

$$\varphi_1 = i\hbar \int_0^t e^{-\frac{i}{\hbar} H^0 (t-\tau)} [\widetilde{H}_{0\Sigma}, f(\tau) \rho_\Sigma] e^{\frac{i}{\hbar} H^0 (t-\tau)} d\tau. \tag{15}$$

Уравнение второго приближения получится, если подставить (15) в (5):

$$i\hbar (\partial f/\partial t) = \varepsilon^2 \operatorname*{Sp}_{(\Sigma)} [\widetilde{H}_{0\Sigma}, \varphi_1]. \tag{16}$$

Перейдем к термодинамическому пределу: $\lim (V/N) = v$, N, $V \to \infty$. Обозначим $\widetilde{\Phi}_{0i} = \varepsilon^{-1}\Phi_{0i}$ и вместо f и $\operatorname*{Sp}_{(?,\ldots,N)} \varphi_1$ будем рассматривать Vf и $V \operatorname*{Sp}_{(2,\ldots,N)} \varphi_1$. Кроме того, для сокращения положим

$$S = e^{\frac{i}{\hbar} H^0 (t-\tau)}, \quad S^{-1} = e^{-\frac{i}{\hbar} H^0 (t-\tau)}. \tag{17}$$

Тогда уравнение (16) принимает вид

$$i\hbar \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\varepsilon^2}{v^2} \int_0^t d\tau \{ \operatorname*{Sp}_{(1)} [\widetilde{\Phi}_{01}, S^{-1} [\widetilde{\Phi}_{01}, fF_1] S] + \operatorname*{Sp}_{(1,2)} [\widetilde{\Phi}_{01}, S^{-1} [\widetilde{\Phi}_{02}, fF_2] S] \}. \tag{18}$$

Уравнение третьего приближения записывается как

$$i\hbar (\partial f/\partial t) = \varepsilon^2 \operatorname*{Sp}_{(\Sigma)} [\widetilde{H}_{0\Sigma}, \varphi_1] + \varepsilon^3 \operatorname*{Sp}_{(\Sigma)} [\widetilde{H}_{0\Sigma}, \varphi_2], \tag{19}$$

т. е. его получение сводится к вычислению члена $\operatorname*{Sp}_{(\Sigma)}[\widetilde{H}_{0z}, \varphi_2]$. Это выражение в термодинамическом пределе приведем в сокращенных обозначениях, для чего положим

$$S' = \exp\left\{\frac{i}{\hbar} H^0 (\tau - \tau')\right\},$$

$$Q(ij, kl, mn \mid r) = -[\Phi_{ij}, \int_0^t S^{-1} [\Phi_{kl}, \int_0^\tau (S')^{-1} [\Phi_{mn}, f(\tau') F_r (1, \ldots, r)] S'] S \, d\tau]. \tag{20}$$

Тогда

$$\frac{1}{\hbar^2} \lim_{V, N \to \infty} \operatorname*{Sp}_{(\Sigma)} [\widetilde{H}_{0\Sigma}, \varphi_2] = \frac{1}{v} \operatorname*{Sp}_{(1)} Q(01, 01, 01 \mid 1) + \frac{1}{v^2} \operatorname*{Sp}_{(1,2)} \Big\{ Q(01, 02, 02 \mid 2) + Q(01, 01, 02 \mid 2) + Q(01, 02, 01 \mid 2) + \frac{1}{2} Q(01, 12, 02 \mid 2) \Big\} + \frac{1}{2v^3} \operatorname*{Sp}_{(1,2,3)} \{ 2Q(01, 02, 03 \mid 3) + Q(01, 23, 02 \mid 3) + Q(01, 23, 01 \mid 3) + Q(01, 12, 03 \mid 3) \} + \frac{1}{2v^4} \operatorname*{Sp}_{(1,2,3,4)} Q(01, 23, 04 \mid 4) +$$

$$+ \operatorname*{Sp}_{(1)} \Big[\widetilde{\Phi}_{01}, \int_0^t d\tau \, S^{-1} \Big\{ \frac{1}{v^2} \int_0^\tau d\tau' \operatorname*{Sp}_{(\mu,\nu)} [\widetilde{\Phi}_{\mu 0}, (S')^{-1} [\widetilde{\Phi}_{0\nu}, f_{\tau'} F_2 (\mu, \nu)] S] + \frac{1}{v} \int_0^\tau d\tau' \operatorname*{Sp}_{(\mu)} [\widetilde{\Phi}_{0\mu}, (S')^{-1} [\widetilde{\Phi}_{0\mu}, f(\tau') F_1 (\mu)] S'] \Big\} S \Big]. \tag{21}$$

2. Уравнение, соответствующее кинетической стадии эволюции. Теперь будем в пространственно однородном случае искать специальный частный вид уравнения для f, отвечающий так называемой кинетической стадии эволюции, когда справедливо равенство

$$(\partial f/\partial t) = X(p, q, f, (p, q, t)), \tag{22}$$

иными словами, когда эволюция f управляется функцией X, зависящей от времени не явно, а только через саму f.

Как видно из (5) и (22), мы должны наложить ограничения

$$(\partial f / \partial t) = X(\ldots, \varphi, f); \quad \varphi = Y(\ldots, f), \tag{23}$$

откуда получается важное следствие:

$$\partial \varphi_k / \partial t = 0. \tag{24}$$

Отметим, что аналогичные условия, во всяком случае для $k = 1, 2$, имеют место и в более общем случае, рассмотренном в работе Н. Н. Боголюбова и К. П. Гурова ([5]). Из (24) и (14) получаются равенства

$$[H_0, \varphi_k] + A_k(\varphi_{k-1}, \ldots, \varphi_1, f) = 0. \tag{25}$$

В частности,

$$[H_0, \varphi_1] + [\tilde{H}_{0\Sigma}, f\rho_\Sigma] = 0. \tag{26}$$

При переходе к импульсному представлению (26) принимает вид

$$\{H_0(p_0') - H_0(p_0)\}(\varphi_1)_{p_1, p_0'; p_1, p_1'} = [\tilde{H}_{0\Sigma}, f\rho_\Sigma]_{p_1', p'}.$$

Приняв граничное условие

$$\lim_{\tau \to \infty} U_\tau \varphi_1 U_{-\tau} = 0, \quad U_\tau = \exp\left\{\tau \frac{H_0(p_0) + H_0(p_1)}{i\hbar}\right\},$$

можно получить

$$(\varphi_1)_{p, p'} =$$
$$= -2\pi i \delta_+ \{H_0(p_0') + H_0(p_1') - H_0(p_0) - H_0(p_1)\} \operatorname*{Sp}_{(2, 3, \ldots, N)} [H_{0\Sigma}, f\rho_\Sigma]_{p, p'};$$
$$\delta_+(x) = {}^1/_2 \left\{\delta(x) + \frac{i}{\pi x}\right\}. \tag{27}$$

Напомним, что в случае пространственно однородного распределения справедливы следующие представления одночастичных функций:

$$f_{p, p'} = (2\pi\hbar)^3 w(p) \delta(p - p');$$
$$F_{p, p'} = (2\pi\hbar)^3 u(p) \delta(p - p'). \tag{28}$$

Перейдем к импульсному представлению уравнения второго приближения (16), используя в качестве φ_1 функцию (27), отвечающую кинетической стадии эволюции. После простых, но довольно длинных вычислений, учитывающих формулы (5) и (28), получим окончательный вид искомого уравнения:

$$\frac{\partial w(p_0)}{\partial t} = -\frac{\varepsilon^2}{v^2} \frac{(2\pi)^2}{h^7} \int dp_0''' \, dp_1 \, dp_1'' \, dp_2 \, dp_2'' \{\nu(p_0 - p_0''') \delta(p_0 + p_1 - p_0''' - p_1''') \times$$
$$\times \delta_+(H_0(p_0''') + H_0(p_1''') - H_0(p_0') - H_0(p_1')) \times$$
$$\times [\nu(p_0''' - p_0'') \delta(p_0''' + p_2 - p_0' - p_2'') w(p_0') F_2(p_1''', p_2'', p_1, p_2) -$$
$$- \nu(p_0'' - p_0') \delta(p_0'' + p_2'' - p_0' - p_2) \delta(p_0''' - p_0'') w(p_0''') F_2(p_1''', p_2, p_1, p_2'')] -$$
$$- \delta_+(H_0(p_0) + H_0(p_1) - H_0(p_0''') - H_1(p_1''')) [\nu(p_0 - p_0'') \delta(p_0 + p_2 -$$
$$- p_0''' - p_2'') w(p_0''') F_2(p_1, p_2'', p_1''', p_2) - \nu(p_0 - p_0''') \delta(p_0 + p_2'' - p_0''' - p_2) \times$$
$$\times w(p_0) F_2(p_1, p_2, p_1''', p_2'')] \nu(p_0''' - p_0') \delta(p_0''' + p_1''' - p_0' - p_1)\}.$$

В записи этого уравнения, в отличие от предшествующего текста, квадратные скобки имеют свой обычный смысл, а коммутаторы вообще не присутствуют.

В заключение считаем своим приятным долгом поблагодарить акад. Н. Н. Боголюбова за интерес к работе и ценные замечания.

Институт прикладной математики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. П. Павлоцкий, Препринт Инст. прикл. матем. АН СССР, № 2, 1971. [2] И. П. Павлоцкий, Л. Г. Шеховцова, Препринт Инст. прикл. матем. АН СССР, № 73, 1971. [3] Н. Н. Боголюбов, Избр. тр. в трех томах, 2, Киев, 1970, стр. 5. [4] А. В. Шелест, Об эволюции динамической системы, взаимодействующей с термостатом, Препринт ОИЯИ, р-2868, 1966. [5] Н. Н. Боголюбов, К. П. Гуров, ЖЭТФ, 17, в. 1, 614 (1947).