

3-3 非平衡態統計力學

非平衡態統計力學的研究重點，乃在探討物理系統遠離平衡態時，所涉及的各種動態傳輸行為。從某一方面來說，平衡態統計力學乃提供古典熱力學之狀態方程式的來源，有了狀態方程式，即可確定物理系統各基本物性的相互關係，並可進一步評估系統在準靜態平衡過程中的變化趨勢。而非平衡態統計力學則更進一步想作為非平衡態熱力學的基礎，也就是其職志再建立物質的構造方程式，有了構造方程式我們即可建立相應的巨觀的傳輸方程式。

就學理的基礎而言，想要探討非平衡態統計力學的問題，必須由Liouville方程式出發。但不論是古典或量子Liouville方程式，均很難直接求解，所以必須採用一些逼近的方法，來求解實際的問題。一般而言，其逼近的形式大約依兩個程序來進行，首先是以投影算符技巧來降低信息的自由度，也就是將有關 $2N$ 維微觀之 ρ 的信息，轉化為有限數目之巨觀的熱物理訊息，其次是利用微擾法之技巧，由已知之簡易狀態去求解遠離平衡的物理狀態。在本節中我們首先介紹投影算符的技巧來降低 $2N$ 維系統信息的自由度，而後介紹各種特殊情況下的微擾解，最後再由此方法論的推演，來統觀由微觀物理學到巨觀傳輸理論的基本架構。

3-2-1 投影算符理論

已知 ρ 為 $2N$ 相空間或 N 個粒子波函數的函數，現假設有一投影算符 P ，作用在 ρ 上，可將 ρ 轉為我們所感興趣之較低維度空間的函數 $P\rho$ ，則其殘餘算符 $Q=I-P$ ，即將 ρ 轉為正交於前述低維度空間之空間上的函數 $Q\rho$ ，因此 ρ 可以適當地分解成 $\rho=(P+Q)\rho=P\rho+Q\rho=$

$\bar{\rho}+\rho'$ ，當中 $\bar{\rho}$ 可為主要信息而稱 ρ' 為殘餘信息。若將算 P, Q 分別作用至式(3-19)之 Liouville 方程式上可得

$$\bar{\rho} + \rho'$$

$$i\frac{\partial}{\partial t}\bar{\rho} = P\mathcal{L}\bar{\rho} + P\mathcal{L}\rho' \quad (3-52)$$

$$i\frac{\partial}{\partial t}\rho' = Q\mathcal{L}\bar{\rho} + Q\mathcal{L}\rho' \quad (3-53)$$

因為 ρ' 為殘餘信息，我們可以先由式(3-44)定出其形式解為

$$\rho' = \exp[-iQ\mathcal{L}(t-\tau)]\rho'(0) - i\int_0^t \exp[-iQ\mathcal{L}(t-\tau)]Q\mathcal{L}\bar{\rho}(\tau)d\tau \quad (3-54)$$

將 ρ' 之形式解代入式(3-43)可得

$$i\frac{\partial}{\partial t}\bar{\rho} = P\mathcal{L}\bar{\rho} - i\int_0^t P\mathcal{L}\exp(-iQ\mathcal{L}\tau)Q\mathcal{L}\bar{\rho}(t-\tau)d\tau + P\mathcal{L}\exp(-iQ\mathcal{L}t)\rho'(0)$$

(3-55)

若令

$$\begin{aligned}K(\tau) &= P\mathcal{L} \exp(-iQ\mathcal{L}\tau)Q\mathcal{L} \\ F(t) &= -iP\mathcal{L} \exp(-iQ\mathcal{L}t)\rho'(0)\end{aligned}\tag{3-56}$$

則式(3-55)可表為

$$i\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} = P\mathcal{L}\bar{\rho} - i\int_0^t K(\tau)\bar{\rho}(t-\tau)d\tau + iF(t)\tag{3-57}$$

式(3-57)即表示主要訊息隨時間演化基本機制，其右邊第一項代表直接主導主要信息變化的局部投影量，第二項則代表主要信息透過殘餘信息，再間接地反映回主要信息的遲滯效應中。而最後一項則代表起始殘餘信息不斷對主要信息干擾的漲落項。從此方程式亦可看到想用少數信息來代表全系統的平均行為，必然衍生遲滯及漲落干擾的現象，而這也將反映至有關廣義傳輸之構造方程式中。

式(3-57)和式(3-19)之Liouville方程式乃是等價的，想要完全求解自有其困難。以下我們將運用投影算符的逼近形式，分別探討其在古典系統及量子系統中的應用。

3-3-2 古典傳輸理論

在古典系統中，物質的傳輸特性主要由原子及分子的電磁相互作用所掌控，在量子效應不明顯的情況下，N粒子系統的Hamilton可表為

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N p_j^2 + \frac{\lambda}{2} \sum_{j \neq l}^N V(q_j - q_l) = \mathcal{L}_0 + \lambda \mathcal{L}_I \quad (3-58)$$

式(3-58)中，右邊第一項為系統之總動能，而第二項為相互作用勢能之總和，當中 λ 為標示相互作用勢能大小的無因次參數。故於式(3-19)中其古典Liouville算符可表為

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\rho &= i[H, \rho] \\ &= i \sum_K \left(\frac{\partial H}{\partial q_K} \frac{\partial}{\partial p_K} - \frac{\partial H}{\partial p_K} \frac{\partial}{\partial q_K} \right) \rho \\ &= i \sum_j \left[-\frac{p_j}{m} \frac{\partial}{\partial q_j} + \frac{\lambda}{2} \sum_{j \neq l=1}^N \frac{\partial V_{jl}}{\partial q_j} \left(\frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial p_l} \right) \right] \rho \end{aligned} \quad (3-59)$$

因為N粒子系統中含有 $\mathbf{p}_j$ 及 $\mathbf{q}_j$ 自變元，我們依此定義相應的位置及動量積分投影算符 I_K 及 J_K 為

$$\left. \begin{aligned} I_K &= \frac{1}{\Omega^{N-K}} \int \cdots \int d^3 q_{K+1} \cdots d^3 q_N \\ J_K &= \int \cdots \int d^3 p_{K+1} \cdots d^3 p_N \end{aligned} \right\} \quad (3-60)$$

當中 Ω^{N-K} 為規一化常數。結合 I_K 及 J_K ，於此可寫出總投影算符為

$$P_K = I_K J_K \quad (3-61)$$

而投影後的機率密度函數 $\rho(q_1, \cdots, q_N, p_1, \cdots, p_N, t)$ 變為 $p_K \rho = f_K$

，可稱之為化約分佈函數。

由積分所定義之投影算符有兩套等價的解決方案，其一為表現為遲滯特徵的ZWANZIG方案，另一為鏈狀關係的B. B. G. K. Y方案，我們將先介紹ZWANZIG方案，再介紹B. B. G. K. Y方案。

3-3-2a ZWANZIG方案

若只投影 I_K 使 ρ 變為 $I_K \rho = f_K^N$ ，

即

$$I_K \rho = f_K^N = \frac{1}{\Omega^{N-K}} \int \cdots \int d^3 q_{K+1} \cdots d^3 q_N \rho(q_1 \cdots q_N, p_1 \cdots p_N, t) \quad (3-62)$$

則 $f_K^N(q_1 \cdots q_N, p_1 \cdots p_N)$ 可稱為空間化約分佈函數。在式(3-57)中若

令 $I_K = P$ 而 $Q = I - I_K$ ，則可推出 f_K^N 所滿足的方程式為

$$\begin{aligned} i \frac{\partial f_K^N}{\partial t} = & \mathbf{I}_K \mathcal{L} f_K^N - i \int_0^t I_K \mathcal{L} G(\tau) (I - I_K) \mathcal{L} f_K^N (t - \tau) d\tau \\ & + I_K \mathcal{L} G(t) (I - \mathbf{I}_K) \rho(0) \end{aligned} \quad (3-63)$$

當中 $G(\tau) = \exp(-i\tau(I - I_K)\mathcal{L})$

由式(3-63)可看出除了起始殘餘訊息 $(I - I_K)\rho(0)$ 外，空間化約函數

f_K^N 至此只和自身變化有關，而和其他訊息無關。接著將動量投影算

符 J_K ，作用在式(3-63)上，則 $i \frac{J_K \partial f_K^N}{\partial t}$ 及 $J_K I_K \mathcal{L} f_K^N$ 可順利推出

為

$$\left. \begin{aligned} i \frac{J_K \partial f_K^N}{\partial t} &= i \frac{\partial f_K}{\partial t} \\ J_K I_K \mathcal{L} f_K^N &= \mathcal{L}^K f_K \end{aligned} \right\} \quad (3-64)$$

當中 $\mathcal{L}^K = -i \sum_{j=1}^K \frac{p_j}{m} \frac{\partial}{\partial q_j} + \frac{i\lambda}{2} \sum_{j \neq l=1}^K \frac{\partial V_{jl}}{\partial q_j} \left(\frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial p_l} \right)$

而式(3-63)中之積分項則可借助下列關係式化簡。因為

$$\left. \begin{aligned} [I_K, \mathcal{L}_0] &= 0 & [(I - I_K), \mathcal{L}_0] &= 0 \\ (I - I_K) f_K^N &= (I - I_K) I_K \rho = 0 \end{aligned} \right\} \quad (3-65)$$

故

$$\begin{aligned}
& I_K(\mathcal{L}_0 + \lambda \mathcal{L}_I)G(\tau)(1-I_K)(\mathcal{L}_0 + \lambda \mathcal{L}_I)f_K^N(t-\tau) \\
& = \lambda^2 I_K \mathcal{L}_I G(\tau)(1-I_K)\mathcal{L}_I f_K^N(t-\tau)
\end{aligned} \tag{3-66}$$

且

$$\begin{aligned}
& I_K(\mathcal{L}_0 + \lambda \mathcal{L}_I)G(t)(1-I_K)\rho(0) \\
& = \lambda I_K \mathcal{L}_I G(t)(1-I_K)\rho(0)
\end{aligned} \tag{3-67}$$

而最終有關 f_K 的方程式即可表為

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial f_K}{\partial t} + \sum_{j=1}^K \frac{p_j}{m} \frac{\partial f_K}{\partial x_j} - \frac{\lambda}{2} \sum_{j \neq l=1}^K \frac{\partial V_{jl}}{\partial x_j} \left(\frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial p_l} \right) f_K \\
& = -\lambda^2 \int \cdots \int dp_{K+1} \cdots dp_N \int_0^t I_K \mathcal{L}_I G(\tau)(1-\mathbf{I}_K)\mathcal{L}_I f_K^N(t-\tau) d\tau \\
& \quad - i\lambda \int \cdots \int dp_{K+1} \cdots dp_N I_K \mathcal{L}_I G(t)(1-I_K)\rho(0)
\end{aligned} \tag{3-68}$$

3-3-2b B. B. G. K. Y 方案

如前節所推衍，在此先將Liouville算符分成兩項，即令

$\mathcal{L} = \mathcal{L}^K + \mathcal{L}^{K+I}$ ，且定義相互作用力 $G_{jl} = -\lambda \frac{\partial V_{jl}}{\partial q_j}$ ，則 $\mathcal{L}$ 可表為(參考圖

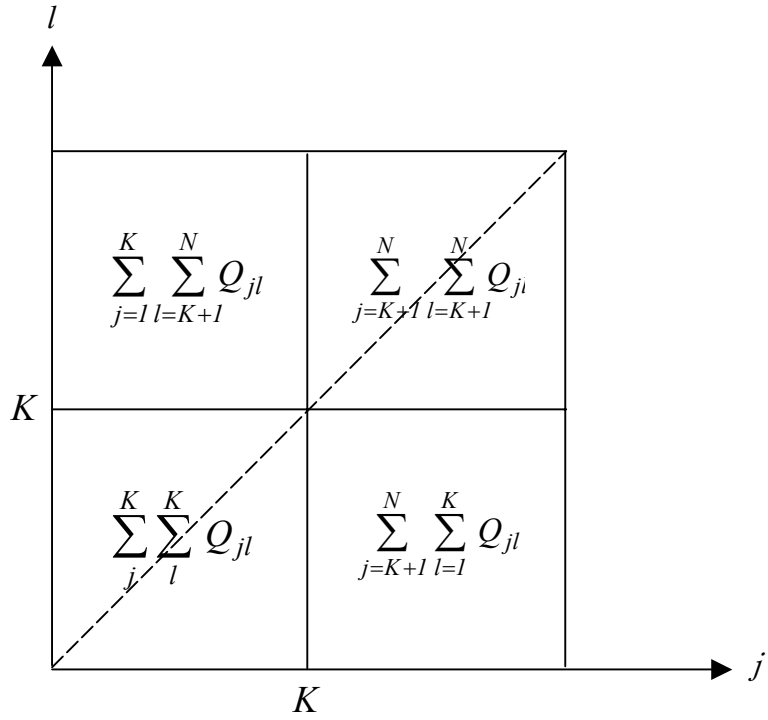
(3-3))

$$\begin{aligned}
\mathcal{L} & = \mathcal{L}^K + \mathcal{L}^{K+I} \\
& = i \left\{ - \sum_{j=1}^K \mathcal{K}_j + \frac{1}{2} \sum_j^K \sum_l \mathcal{Q}_{jl} - \right.
\end{aligned}$$

$$\left. \sum_{j=K+1}^N \mathcal{K}_j + \sum_{j=1}^K \sum_{l=K+1}^N \mathcal{Q}_{jl} + \frac{1}{2} \sum_{j=K+1}^N \sum_{l=K+1}^N \mathcal{Q}_{jl} \right\} \quad (3-69)$$

當中 $\mathcal{K}_j = \frac{p_j}{m} \frac{\partial}{\partial q_j}$

$$\mathcal{Q}_{jl} = -G_{jl} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial p_l} \right)$$



(圖3-3)

若將投影算符 $P_K = I_K J_K$ 直接作用在式(3-19)之Liouville方程上，

即

$$P_K \left(i \frac{\partial \rho}{\partial t} = \mathcal{L} \rho \right) \quad (3-70)$$

則可推出

$$\begin{aligned}
& \left(i \frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{L}^K \right) f_K = \iiint \mathcal{L}^{K+1} \rho d^{N-K} \mathbf{x} \\
& = \iiint i \left(- \sum_{j=K+1}^N \mathcal{K}_j + \sum_{j=1}^K \sum_{l=K+1}^N \mathcal{Q}_{jl} + \frac{1}{2} \sum_{j=K+1}^N \sum_{l=K+1}^N \mathcal{Q}_{jl} \right) \rho d^{N-K} \mathbf{x} \\
& = \iiint i \left(\sum_{j=1}^K \sum_{l=K+1}^N \mathcal{Q}_{jl} \right) \rho d^{N-K} \mathbf{x} \\
& = - \iiint i \left(\sum_{j=1}^K \sum_{l=K+1}^N G_{jl} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial p_l} \right) \right) \rho d^{N-K} \mathbf{x} \\
& = -i \sum_{j=1}^K \frac{\partial}{\partial p_j} \int \sum_{l=K+1}^N G_{jl} \rho d^{N-K} \mathbf{x} \tag{3-71}
\end{aligned}$$

在推導上式中，凡涉及到 $\frac{\partial}{\partial q_j}(\cdot) d^{N-K} \mathbf{x}$ 及 $\frac{\partial}{\partial p_j}(\cdot) d^{N-K} \mathbf{x}$ 而 $j > k$ ，

則被積分為表面項後，因其值自然為零而消去。

因為 $\rho(q_1 \cdots q_N, p_1 \cdots p_N, t)$ 中自變元 q_j 及 p_j 具有變換對稱性，故

$$\begin{aligned}
& \int G_{jl} \rho(\cdots q_l q_m \cdots) dq_l dq_m \\
& = \int G_{jm} \rho(\cdots q_m q_l \cdots) dq_l dq_m \\
& = \int G_{jm} \rho(\cdots q_l, \cdots q_m \cdots) dq_l dq_m
\end{aligned}$$

故式(3-71)右邊中，式 $\int G_{jl} \rho d^{N-K} \mathbf{x}$ 隨著 ρ 之變化，每一項均相等

且可表為 $\int G_{jK+1} \rho d^{N-K} \mathbf{x}$ ，故式(3-71)最終可表為

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{j=1}^K \frac{p_j}{m} \frac{\partial}{\partial q_j} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^K \sum_{l=1}^K G_{jl} \left(\frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial p_l} \right) \right) f_K \\
& = -(N-K) \sum_{j=1}^K \frac{\partial}{\partial p_j} \iint G_{j,K+1} f_{K+1} d\mathbf{q}_{K+1} d\mathbf{p}_{K+1}
\end{aligned}
\tag{3-72}$$