Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 5 — 1962

Р. Л. СТРАТОНОВИЧ

К ТЕРМОДИНАМИКЕ НЕЛИНЕЙНЫХ ФЛУКТУАЦИОННО-ДИССИПАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Из принципа симметрии во времени выводятся новые соотношения неравновесной термодинамики, в которых четные коэффициенты интенсивности играют роль потенциалов для нечетных коэффициентов. Получена новая система соотношений взаимности. Для квазистационарных процессов кинетическое уравнение записывается через единственный неравновесный потенциал, являющийся функцией внутренних и внешних параметров.

Хорошо известно, какую большую роль в термодинамике неравновесных процессов играет требование инвариантности при инверсии времени. Из него выводятся соотношения Онзагера [1], а также соотношения взаимности для более высоких производных и кумулянтов [2]. Однако этот принцип еще не исчерпан до конца. В настоящей статье излагаются новые полученные соотношения. В классическом приближении в предположении о марковском характере флюктуаций удалось найти точные соотношения, по которым нечетные коэффициенты кинетического уравнения (коэффициенты интенсивности) выражаются через четные коэффициенты. Последние являются, таким образом, своего рода «потенциалами» для первых. Система найденных соотношений в точности эквивалентна условию временной симметрии и из нее, конечно, могут быть выведены соотношения взаимности различных порядков, среди которых низшими и важнейшими являются соотношения Онзагера. Излагаемые здесь соотношения взаимности родственны, но не тождественны соотношениям, полученным в [2].

В дальнейших разделах решается задача, поставленная Я. П. Терлецким: выразить весь оператор кинетического уравнения через одну функцию (среднюю скорость). Несмотря на большой интерес, который вызывают попытки решить эту задачу [3, 4], полученные результаты следует считать предварительными. В работах [3] основное уравнение и устанавливаемые соотношения остаются необоснованными. В случае нелинейной функции трения, зависящей от скорости по закону гиперболического синуса, при специальном выборе начальных условий предложенное уравнение приводит к отрицательным вероятностям. Результаты работы [4] хотя и лишены указанных недостатков, однако получены при сильных предположениях, которые в значительной мере их обесценивают.

В свете настоящей работы причины упомянутых неудач можно объяснить следующим образом. В указанных работах как доказательства, так и результаты излагаются в терминах механики при помощи канонически сопряженных переменных. Между тем теория, будучи термодинамической, должна иметь дело с термодинамически сопряженными переменными (внутренними и внешними параметрами).

В настоящей статье вводится неравновесный потенциал $V(a, A)$ как функция термодинамических параметров, который полностью определяет кинетическое уравнение

$$\dot{w}(A) = \left[V\left(a - 2kT\frac{\partial}{\partial A}, A\right) - V(a, A)\right] w(A).$$

Это справедливо при дальнейших существенных ограничениях требований квазистационарности и симметрии. В частном случае указанное уравнение обращается в уравнение (8) из [5], предложенное ранее.

Ввиду того что правомерность самой проблемы подвергалась иногда сомнению, здесь рассмотрено несколько относительно простых примеров, для которых справедлива изложенная теория.

§ 1. Первые исходные принципы

Будем рассматривать термодинамический процесс, описываемый внутренними параметрами $A = \{A_1, ..., A_n\}$ и внешними параметрами $a = \{a_1, ..., a_n\}$. Внутренние параметры представляют собой случайные функции времени, внешние — постоянны. В предположении, что гамильтониан системы линеен по внешним параметрам, термодинамическая система описывается свободными энергиями

$$\Psi(a, A) = \Psi_0(A) - aA,$$

$$\Phi(a) = -kT \ln \int e^{-\beta\Psi(a, A)}\, dA,$$

$$\left(aA = \sum_\alpha a_\alpha A_\alpha = a_\alpha A_\alpha;\ \beta = 1/kT;\quad dA = dA_1 \dots dA_n\right).$$

Равновесный закон распределения внутренних параметров имеет вид

$$w_a(A) = \exp\,[\beta\Phi(a) - \beta\Psi(a, A)]. \tag{1}$$

Чтобы установить термодинамические соотношения между характеристиками неравновесного процесса, не зависящими от выбора модели динамического взаимодействия, будем исходить из нескольких более или менее общих принципов.

1. Марковский принцип. Предполагается, что функции $A_1(t), ..., A_n(t)$ представляют собой многомерный процесс Маркова. Физическим основанием для этого является участие в процессе большого числа частиц, корреляции между которыми быстро теряются вследствие «перемешивания» в фазовом пространстве. В силу указанного принципа плотность распределения вероятностей для внутренних параметров удовлетворяет кинетическому уравнению

$$\dot{w}(A) = \int p(A, A')\, w(A')\, dA' - \int dA'' p(A'', A)\, w(A), \tag{2}$$

где $p(A'', A')$ — дифференциальная вероятность перехода из состояния A' в состояние A''. Это уравнение можно записать в операторной форме

$$\dot{w}(A) = Fw \equiv F\left(a, -\frac{\partial}{\partial A}, A\right) w. \tag{3}$$

Если оператор F записать в форме разложения

$$F\left(a, -\frac{\partial}{\partial A}, A\right) = \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r!} \left(-\frac{\partial}{\partial A_{\alpha_1}}\right) \cdots \left(-\frac{\partial}{\partial A_{\alpha_r}}\right) K_{\alpha_1 \ldots \alpha_r}(a, A), \tag{4}$$

то коэффициенты $K_{\alpha_1 \ldots \alpha_r}$, называемые нами коэффициентами интенсивности, определяются известными соотношениями

$$\begin{aligned} K_{\alpha_1 \ldots \alpha_r}(a, A) &= \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{\Delta t} \overline{(A''_{\alpha_1} - A_{\alpha_1}) \ldots (A''_{\alpha_r} - A_{\alpha_r})} = \\ &= \int (A''_{\alpha_1} - A_{\alpha_1}) \ldots (A''_{\alpha_r} - A_{\alpha_r})\, p(A'', A)\, dA''. \end{aligned} \tag{5}$$

2. Принцип временной симметрии. Он соответствует предположению, что характеристики неравновесного процесса, а именно вероятности перехода, остаются неизменными при инверсии времени. Как известно [6, 7], при обращении времени процесс остается марковским, а его вероятности перехода подвергаются преобразованию

$$p(A'', A') \to \tilde{p}(A'', A') = w_a(A')\, p(A', A'') \frac{1}{w_a(A'')}$$

и, следовательно, $F \to w_a F^T \frac{1}{w_a}$, где F^T — транспонированный оператор. Требование симметрии во времени приводит к операторному равенству

$$F = w_a F^T \frac{1}{w_a}$$

или, если учесть (1),

$$F = e^{-\beta\Psi} F^T e^{\beta\Psi}. \tag{6}$$

§ 2. Вывод основных соотношений

Подставляя (4) в (6) и учитывая, что $\left(-\frac{\partial}{\partial A_\alpha}\right)^T = \frac{\partial}{\partial A_\alpha}$, имеем

$$\sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r!} \frac{\partial}{\partial A_{\alpha_1}} \cdots \frac{\partial}{\partial A_{\alpha_r}} K_{\alpha_1 \ldots \alpha_r} = e^{-\beta\Psi} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s!} K_{\beta_1 \ldots \beta_s} \frac{\partial}{\partial A_{\beta_1}} \cdots \frac{\partial}{\partial A_{\beta_s}} e^{\beta\Psi}.$$

В правой части переставим операторы дифференцирования так, чтобы они действовали в последнюю очередь. При этом используем формулу

$$f \frac{\partial}{\partial A_\beta} = \frac{\partial}{\partial A_\beta} f - D_\beta [f].$$

Здесь $D_\beta = \frac{\partial}{\partial A_\beta}$ — оператор дифференцирования, относящийся только к функции, стоящей в квадратных скобках. Тогда будем иметь

$$\sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r!} \frac{\partial}{\partial A_{\alpha_1}} \cdots \frac{\partial}{\partial A_{\alpha_r}} K_{\alpha_1 \ldots \alpha_r} =$$

$$= \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s!} \left(\frac{\partial}{\partial A_{\beta_1}} - D_{\beta_1}\right) \cdots \left(\frac{\partial}{\partial A_{\beta_s}} - D_{\beta_s}\right) [K_{\beta_1 \ldots \beta_s} e^{-\beta\Psi}]\, e^{\beta\Psi} =$$

$$= \sum_{\substack{p, q=0 \\ p+q>0}}^{\infty} \frac{(-1)^q}{p!q!} \frac{\partial}{\partial A_{\alpha_1}} \dots \frac{\partial}{\partial A_{\alpha_p}} D_{\gamma_1} \dots D_{\gamma_q} [K_{\alpha_1 \dots \alpha_p \gamma_1 \dots \gamma_q} e^{-\beta\Psi}] e^{\beta\Psi}. \tag{7}$$

Из равенства операторов (7) следует равенство коэффициентов при операторах дифференцирования, в чем можно убедиться, например, рассмотрением интегральной операции (5). Поэтому из (7) получаем

$$(-1)^r K_{\alpha_1 \dots \alpha_r} = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(-1)^q}{q!} e^{\beta\Psi} \frac{\partial^q}{\partial A_{\gamma_1} \dots \partial A_{\gamma_q}} [K_{\alpha_1 \dots \alpha_r \gamma_1 \dots \gamma_q} e^{-\beta\Psi}]. \tag{8}$$

Удобно разделить эти равенства на две группы в зависимости от четности r. При нечетном $r = 2m - 1$ имеем

$$K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2m-1}} = -\frac{1}{2} \sum_{q=1}^{\infty} \frac{(-1)^q}{q!} e^{\beta\Psi} \frac{\partial^q}{\partial A_{\alpha_{2m}} \dots \partial A_{\gamma_{2m-1+q}}} [K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2m-1+q}} e^{-\beta\Psi}]. \tag{9}$$

При четном $r = 2m$ первый член в правой части (8) не складывается, а сокращается с членом в левой части и поэтому

$$\sum_{q=1}^{\infty} \frac{(-1)^q}{q!} \frac{\partial^q}{\partial A_{\alpha_{2m+1}} \dots \partial A_{\alpha_{2m+q}}} [K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2m+q}} e^{-\beta\Psi}] = 0. \tag{10}$$

Равенства (9) можно использовать, чтобы выразить все нечетные коэффициенты $K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2m-1}}$ через четные. Положим сначала, что все функции $K_{\alpha_1 \dots \alpha_r}$ начиная с некоторого номера $r = 2M + 1$ равны нулю.
Тогда, полагая в (9) $m = M$, имеем

$$K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2M-1}} e^{-\beta\Psi} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial A_{\alpha_{2M}}} [K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2M}} e^{-\beta\Psi}]. \tag{11}$$

Записывая далее равенство (9) для $m = M - 1$

$$K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2M-3}} e^{-\beta\Psi} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial A_{\alpha_{2M-2}}} [K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2M-2}} e^{-\beta\Psi}] -$$
$$- \frac{1}{2 \cdot 2} \frac{\partial^2}{\partial A_{\alpha_{2m-2}} \partial A_{\alpha_{2m-1}}} [K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2M-1}} e^{-\beta\Psi}] +$$
$$+ \frac{1}{2 \cdot 6} \frac{\partial^3}{\partial A_{\alpha_{2M-2}} \dots \partial A_{\alpha_{2M}}} [K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2M}} e^{-\beta\Psi}]$$

и выражая в нем $K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2M-1}}$ через $K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2M}}$ по (11), находим

$$K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2M-3}} e^{-\beta\Psi} = c_1 \frac{\partial}{\partial A_{\alpha_{2M-2}}} [K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2M-2}} e^{-\beta\Psi}] +$$
$$+ c_3 \frac{\partial^3}{\partial A_{\alpha_{2M-2}} \dots \partial A_{\alpha_{2M}}} [K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2M}} e^{-\beta\Psi}],$$

где

$$c_1 = \frac{1}{2}; \; c_3 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{2} c_1 \right) = -\frac{1}{24}.$$

Продолжая эту процедуру, приходим к формуле

$$K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2m-1}} = \sum_{j=0}^{M-m} c_{2j+1} e^{\beta\Psi} \frac{\partial^{2j+1}}{\partial A_{\alpha_{2m}} \dots \partial A_{\alpha_{2m+2j}}} [K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2m+2j}} e^{-\beta\Psi}], \tag{12}$$

причем коэффициенты c_{2j+1} удовлетворяют рекуррентным соотношениям

$$c_{2j+1} = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{(2j+1)!} - \frac{c_1}{(2j)!} - \frac{c_3}{(2j-2)!} - \dots - \frac{c_{2j-1}}{2!}\right]. \tag{13}$$

Увеличение числа $2M$ не равных нулю функций $K_{\alpha_1 \dots \alpha_r}$ не изменяет членов, входящих в (12), но добавляет новые члены. Поэтому, отбрасывая сделанную выше оговорку, что функции $K_{\alpha_1 \dots \alpha_r}$ обращаются в нуль начиная с некоторой функции, можно полагать в (12) $M = \infty$.

Таким образом, нечетные функции $K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2m-1}}$ не являются независимыми. Каждая такая функция, в том числе и среднее смещение $K_\alpha = \dot{\bar{A}}_\alpha$, однозначно определяется более высокими четными функциями. Коэффициенты влияния c_{2j+1} являются совершенно универсальными и не зависят ни от номера функции, ни от вида термодинамической системы, ни от числа термодинамических параметров. Более подробные сведения об этих коэффициентах приведены в приложении 1. Вторая группа равенств (10), как показано в приложении 2, не прибавляет ничего нового к полученным соотношениям (12), и ее можно не принимать во внимание.

§ 3. Соотношения взаимности

Положим в (12) $a = a^0$ и умножим обе части равенства на $\exp[\beta\Phi(a) - \beta\Psi(a, A)]$. Тогда

$$K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2m-1}}(a^0, A) \exp[\beta\Phi - \beta\Psi_0 + \beta a A] = \sum_{j=1}^{\infty} c_{2j+1} e^{\beta A(a-a^0)}.$$

$$\frac{\partial^{2j+1}}{\partial A_{\alpha_{2m}} \dots \partial A_{\alpha_{2m+2j}}} [K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2m+2j}}(a^0, A) \exp(\beta\Phi - \beta\Psi_0 + \beta a^0 A)].$$

Пользуясь формулой

$$e^{\beta A(a-a^0)} \frac{\partial}{\partial A_\alpha} = \left[\frac{\partial}{\partial A_\alpha} - \beta(a_\alpha - \overset{0}{a}_\alpha)\right] e^{\beta A(a-a^0)},$$

перенесем множитель $\exp[\beta A(a-a^0)]$ направо и получим

$$K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2m-1}}(a^0, A) w_a = \sum_{j=(}^{\infty} c_{2j+1} \left[\frac{\partial}{\partial A_{\alpha_{2m}}} - \beta(a_{\alpha_{2m}} - \overset{0}{a}_{\alpha_{2m}})\right] \dots$$

$$\dots \left[\frac{\partial}{\partial A_{\alpha_{2m+2j}}} - \beta(a_{\alpha_{2m+2j}} - \overset{0}{a}_{\alpha_{2m+2j}})\right] K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2m+2j}} w_a. \tag{14}$$

Если проинтегрировать обе части равенства (14) и учесть, что при бесконечных значениях w_a исчезает, то производные по $A_{\alpha_m}, \dots, A_{\alpha_{2m+2j}}$ выпадут, и мы будем иметь

$$\langle K_{\alpha_1 \dots \alpha_{2m-1}}(a^0, A)\rangle_a = -\sum_{j=0}^{\infty} c_{2j+1} \beta^{2j+1} (a_{\alpha_{2m}} - \overset{0}{a}_{\alpha_{2m}}) \dots$$

$$\ldots (a_{\alpha_{2m+2j}} - \overset{0}{a}_{\alpha_{2m+2j}}) \langle K_{\alpha_1 \ldots \alpha_{2m+2j}} (a^0, A) \rangle_d. \qquad (15)$$

Здесь через $\langle \ldots \rangle_a$ обозначены средние с весом w_a.

Дифференцируя последние равенства по a_γ и полагая $a = a^0$ после дифференцирования, можно получить соотношения взаимности. Так, однократное дифференцирование при $m = 1$ дает

$$\left[\frac{\partial}{\partial a_\gamma} \langle K_\alpha (a^0, A) \rangle_a \right]_{a=a^0} = -c_1 \beta \langle K_{\alpha\gamma} (a^0, A) \rangle_{a^0}. \qquad (16)$$

Из определения (5) видно, что коэффициенты $K_{\alpha_1 \ldots \alpha_r}$ есть симметричные функции своих индексов. Поэтому из (16) вытекают соотношения Онзагера

$$\left[\frac{\partial}{\partial a_\gamma} \langle K_\alpha (a^0, A) \rangle_a \right]_{a=a^0} = \left[\frac{\partial}{\partial a_\alpha} \langle K_\gamma (a^0, A) \rangle_a \right]_{a=a^0},$$

которые мы будем называть соотношениями первого порядка. Трехкратное дифференцирование (15) по a_{γ_1}, a_{γ_2}, a_{γ_3} при $m = 1$ приводит в равенству

$$\frac{(kT)^3}{c_3} \left[\frac{\partial^3}{\partial a_{\gamma_1} \partial a_{\gamma_2} \partial a_{\gamma_3}} \langle K_\alpha (a^0, A) \rangle_a \right]_{a=a^0} + \frac{c_1}{c_3} (kT)^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial a_{\gamma_2} \partial a_{\gamma_3}} \langle K_{\alpha\gamma_1} \rangle_a + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial^2}{\partial a_{\gamma_3} \partial a_{\gamma_1}} \langle K_{\alpha\gamma_2} \rangle_a + \frac{\partial^2}{\partial a_{\gamma_1} \partial a_{\gamma_2}} \langle K_{\alpha\gamma_3} \rangle_a \right]_{a=a^0} = - \langle K_{\alpha\gamma_1\gamma_2\gamma_3} (a^0, A) \rangle_{a^0}. \qquad (17)$$

Далее, полагая $m = 2$ в (15) и дифференцируя по a_γ, находим

$$\frac{kT}{c_1} \left[\frac{\partial}{\partial a_\gamma} \langle K_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3} (a^0, A) \rangle_a \right]_{a=a^0} = - \langle K_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\gamma} (a^0, A) \rangle_{a^0}. \qquad (18)$$

Вследствие симметрии правой части (17), (18) по всем четырем индексам получаем соотношения взаимности второго порядка. Между производными $\partial^3 K_{\alpha_1} / \partial a_{\alpha_2} \partial a_{\alpha_3} \partial a_{\alpha_4}$ с переставляемыми индексами имеют место 6 соотношений (при фиксированном наборе α_1, α_2, α_3, α_4 несовпадающих индексов). Аналогично из (18) следуют 6 соотношений между производными $\partial K_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3} / \partial a_{\alpha_4}$. Наконец, приравнивание выражений (17) и (18) дает еще 16 соотношений.

По этому же принципу могут быть выведены соотношения взаимности третьего порядка, основывающиеся на симметрии функции $K_{\alpha_1 \ldots \alpha_6}$, а также более высоких порядков.

§ 4. Дальнейшие ограничения общности. Принцип квазистационарности

Полученные ранее соотношения (12) являются довольно мало ограничительными, поскольку четные коэффициенты интенсивности в них можно подбирать независимым образом. Представляет интерес исследовать, существуют ли более сильные соотношения, по которым все коэффициенты выражаются, например, через одну функцию. Это действительно может быть достигнуто, но ценой дальнейшего ограничения общности.

Рассмотрим переходы между двумя какими-то состояниями с координатами A_1 и A_2. Им соответствуют свободные энергии

$$\Psi (a, A_i) = \Psi_0 (A_i) - a A_i \quad (i = 1,2).$$

Вследствие принципа 2 имеем

$$p(a, A_2, A_1)\exp[-\beta\Psi_0(A_1) + \beta a A_1] =$$
$$= p(a, A_1, A_2)\exp[-\beta\Psi_0(A_2) + \beta a A_2]. \tag{19}$$

Если интерпретировать логарифм от этого выражения (деленый на $-\beta$) как свободную энергию некоторого гипотетического промежуточного состояния, энергетически самого невыгодного, то будем иметь

$$p(a, A_2, A_1) = \exp\{-\beta[\Psi(a, A_1, A_2) - \Psi(a, A_1)]\}, \tag{20}$$
$$p(a, A_1, A_2) = \exp\{-\beta[\Psi(a, A_1, A_2) - \Psi(a, A_2)]\}.$$

Это, естественно, соответствует уменьшению вероятности перехода при увеличении высоты потенциального барьера. То, что фигурируют не обычные, а термодинамические потенциалы, обусловлено существом дела.

В терминах промежуточного состояния принцип 2 можно формулировать как утверждение, что обоим переходам $A_1 \to A_2$, $A_2 \to A_1$ соответствует одно и то же промежуточное состояние. Новые ограничения также сформулируем в этих терминах.

3. Принцип квазистационарности. Свободная энергия промежуточного состояния $\Psi(a, A_1, A_2)$ предполагается линейно зависящей от a подобно энергиям конечных состояний

$$\Psi(a, A_1, A_2) = \Psi_0(A_1, A_2) - aA_0(A_1, A_2).$$

Здесь $A_0(A_1, A_2)$ имеет смысл координаты барьера между состояниями A_1 и A_2.

§ 5. Принцип симметричного расположения барьеров

В нем предполагается, что координата барьера есть среднее арифметическое между координатами конечных состояний

$$A_0(A_1, A_2) = \frac{A_1 + A_2}{2}.$$

Если эти принципы формулировать без привлечения понятия промежуточного состояния, то они сводятся к утверждению определенной зависимости функции (19) от a, а именно

$$p(a, A_2, A_1)\, e^{-\beta\Psi(a, A_1)} = p(a, A_1, A_2)\, e^{-\beta\Psi(a, A_2)} =$$
$$= p_0(A_1, A_2)\exp\left[\beta a \frac{A_1 + A_2}{2}\right], \tag{21}$$

где $p_0(A_1, A_2) = \exp[-\beta\Psi_0(A_1, A_2)]$ — произвольная функция.

Из вышеизложенного еще не видно, почему принцип 3 назван принципом квазистационарности и при каких условиях можно ожидать его выполнения. Чтобы в какой-то мере осветить это, обратимся к примеру.

Пример 1. Рассмотрим броуновскую частицу, совершающую одномерные блуждания с коэффициентом диффузии $1/\beta = \mathrm{const}$ в потенциальном поле $U(x)$. Она описывается уравнением Фоккера—Планка

$$\dot{w}_x = \frac{\partial}{\partial x}[U(x)w_x] + \frac{1}{\beta}\frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2}. \tag{22}$$

Предположим далее, что потенциал $U(x)$ имеет две ямы, разделенные барьером, и возрастает на бесконечности. Наинизшие точки пусть имеют координаты $x = A_1$, $x = A_2$, а высшая точка барьера — координату $x = A_0$ $(A_1 < A_0 < A_2)$.

Когда высота барьера достаточна велика («температура» $1/\beta$ достаточно мала), переходы частицы из одной ямы в другую будут происходить редко. Среднее время $T_{ср}$ между переходами будет значительно превосходить время $T_у$ установления устойчивого распределения внутри каждой ямы. Поэтому установится квазистационарное распределение

$$w_x = \begin{cases} w(A_1)\,e^{-\beta U(x)} \Big/ \int\limits_{-\infty}^{A_0} e^{-\beta U(x)}dx & \text{при } x < A_0; \\ w(A_2)\,e^{-\beta U(x)} \Big/ \int\limits_{A_0}^{\infty} e^{-\beta U(x)}dx & \text{при } x > A_0, \end{cases}$$

которое соответствует стационарному распределению внутри ямы и нестационарному распределению вероятностей между ямами. Если принять время $T_{ср}$ за масштаб времени, то процесс можно рассматривать как разрывной марковский процесс на два положения (осуществляется состояние A_1, когда $x < A_0$, и состояние A_2, когда $x > A_0$).

Теоретическое рассмотрение, основывающееся на уравнении (22) дает следующие выражения для вероятностей перехода:

$$p(A_2, A_1) = [\beta \int\limits_{-\infty}^{A_0} e^{-\beta U(x)}dx \int\limits_{A_1}^{A_2} e^{\beta U(x)}dx]^{-1};$$

$$p(A_1, A_2) = [\beta \int\limits_{A_0}^{\infty} e^{-\beta U(x)}dx \int\limits_{A_1}^{A_2} e^{\beta U(x)}dx]^{-1},$$

откуда, используя (20), имеем

$$\Psi(A_1) = -\frac{1}{\beta}\ln[\sqrt{\beta}\int\limits_{-\infty}^{A_0} e^{-\beta U}dx];$$

$$\Psi(A_2) = -\frac{1}{\beta}\ln[\sqrt{\beta}\int\limits_{A_0}^{\infty} e^{-\beta U}dx]; \tag{23}$$

$$\Psi(A_1, A_2) = \frac{1}{\beta}\ln[\sqrt{\beta}\int\limits_{A_1}^{A_2} e^{\beta U}dx].$$

При дифференцируемой функции $U(x)$ методом перевала получаем приближенные выражения:

$$\Psi(A_i) = U(A_i) + \frac{1}{2\beta}\ln\left[\frac{1}{2\pi}\frac{d^2U}{dx^2}(A_i)\right] \quad (i = 1,2); \tag{24}$$

$$\Psi(A_1, A_2) = U(A_0) - \frac{1}{2\beta}\ln\left[\frac{1}{2\pi}\frac{d^2U}{dx^2}(A_0)\right].$$

Вторые члены в правой части соответствуют члену с энтропией: $-TS$. Найденные соотношения (23), (24) справедливы при выполнении условия квазистационарности. В случае простых функций $U(x)$, для которых

$$U''(A_i) \sim |U''(A_0)| \sim \frac{U(A_0) - U(A_i)}{(A_0 - A_i)^2},$$

это условие можно записать в виде

$$\beta [U(A_0) - U(A_i)] \gg 1. \qquad (25)$$

Будем предполагать теперь, что потенциал зависит от внешнего параметра: $U(x) = U_0(x) - ax$. Непосредственное исследование зависимости корней уравнения

$$\frac{dU_0(x)}{dx} - a = 0,$$

от a и использование результатов (23), (24) показывает, что условие (25) приводит к малости нелинейных по a членов в $\Psi(A_i)$, $\Psi(A_1, A_2)$ по сравнению с линейными членами при $|a| \sim kT(A_0 - A_i)^{-1}$. Таким образом, условие квазистационарности (25) обеспечивает выполнение принципа 3.

§ 6. Неравновесный термодинамический потенциал и кинетическое уравнение

Равенство (21), вытекающее из принципов 3, 4, используем для исследования свойств кинетического уравнения (2) и определяющих его коэффициентов (5). Получая из (21) для вероятности переходов выражение

$$p(a, A_2, A_1) = p_0(A_1, A_2) \exp\left\{\beta\Psi_0(A_1) + \beta a \frac{A_1 + A_2}{2}\right\}$$

и подставляя его в (5), находим

$$K_{\alpha_1 \ldots \alpha_r}(a, A) = \int (A''_{\alpha_1} - A_{\alpha_1}) \ldots (A''_{\alpha_r} - A_{\alpha_r})\, p_0(A'', A) \times$$
$$\times \exp\left[\beta\Psi_0(A) + \beta a \frac{A'' - A}{2}\right] dA''. \qquad (26)$$

Если ввести неравновесный термодинамический потенциал

$$V(a, A) = \int p_0(A'', A) \exp\left\{\beta\Psi_0(A) + \beta a \frac{A'' - A}{2}\right\} dA'', \qquad (27)$$

то, как легко убедиться непосредственным дифференцированием, равенство (26) можно записать в форме

$$K_{\alpha_1 \ldots \alpha_r}(a, A) = (2kT)^r \frac{\partial}{\partial a_{\alpha_1}} \ldots \frac{\partial}{\partial a_{\alpha_r}} V(a, A). \qquad (28)$$

Согласно последним соотношениям независимым является лишь один коэффициент; коэффициенты же более высокого порядка получаются из него дифференцированием по a. Следуя проблематике работ [3, 4], можно все коэффициенты выразить через первый коэффициент, т. е. среднюю скорость $K_\alpha(a, A) = \bar{\dot{A}}_\alpha$:

$$K_{\alpha_1 \ldots \alpha_r}(a, A) = (2kT)^{r-1} \frac{\partial^{r-1}}{\partial a_{\alpha_2} \ldots \partial a_{\alpha_r}} K_{\alpha_1}(a, A). \qquad (29)$$

Подставляя (28) в (4), находим

$$F\left(a, -\frac{\partial}{\partial A}, A\right) = \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r!} (2kT)^r \frac{\partial}{\partial A_{\alpha_1}} \frac{\partial}{\partial a_{\alpha_1}} \cdots \frac{\partial}{\partial A_{\alpha_r}} \frac{\partial}{\partial a_{\alpha_r}} V(a, A) \equiv$$

$$\equiv \left[\exp\left(-2kT \frac{\partial}{\partial A_\alpha} \frac{\partial}{\partial a_\alpha}\right) - 1\right] V(a, A). \qquad (30)$$

Воспользовавшись формулой

$$e^{z \frac{\partial}{\partial a_\alpha}} f(a_\alpha) = f(a_\alpha + z),$$

которая представляет собой не что иное, как формулу разложения Тейлора, из (30) будем иметь

$$F\left(a, -\frac{\partial}{\partial A}, A\right) = V\left(a - 2kT \frac{\partial}{\partial A}, A\right) - V(a, A).$$

Таким образом, при сделанных предположениях существует неравновесный термодинамический потенциал (27), через который кинетическое уравнение (3) записывается по формуле

$$\dot{w}(A) = \left[V\left(a - 2kT \frac{\partial}{\partial A}, A\right) - V(a, A)\right] w(A). \qquad (31)$$

Явный вид потенциала, зависящего от функций $p_0(A'', A)$, $\Psi_0(A)$, определяется из динамических соображений. Главное достижение в том, что вместо функции трех переменных (4) мы имеем в (31) функцию двух переменных.

Частный случай 1. Пусть $A_1(t), \ldots, A_n(t)$ есть непрерывный марковский процесс, т. е. $K_{\alpha_1 \ldots \alpha_r} = 0$ при $r > 2$. Тогда согласно (12) имеем

$$K_\alpha(a, A) = -\frac{1}{2kT} K_{\alpha\gamma} \frac{\partial \Psi}{\partial A_\gamma} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 K_{\alpha\gamma}}{\partial A_\gamma}. \qquad (32)$$

Обращаясь к соотношениям (28), (29), справедливым при более сильных ограничениях, видим, что $K_{\alpha\gamma}$ не зависит от a, а коэффициент $K_\alpha(a, A)$ состоит из линейной части и части нулевого порядка:

$$K_\alpha(a, A) = \overset{0}{K}_\alpha(A) + \frac{1}{2kT} K_{\alpha\gamma} a_\gamma.$$

При этом в силу (32)

$$\overset{0}{K}_\alpha(A) = -\frac{1}{2kT} K_{\alpha\gamma}(A) \frac{\partial \Psi_0(A)}{\partial A_\gamma} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 K_{\alpha\gamma}(A)}{\partial A_\gamma}.$$

Неравновесный потенциал в этом случае имеет вид

$$V(a, A) = \frac{1}{2(2kT)^2} \left[\left(a_\alpha - \frac{\partial \Psi_0}{\partial A_\alpha}\right)\left(a_\gamma - \frac{\partial \Psi_0}{\partial A_\gamma}\right) K_{\alpha\gamma} + 2kT a_\alpha \frac{\partial K_{\alpha\gamma}}{\partial A_\gamma}\right].$$

Частный случай 2. В некоторых случаях коэффициенты интенсивности и неравновесный потенциал зависят лишь от разностей $A_\alpha - b_{\alpha\gamma} a_\gamma$, где $b_{\alpha\gamma}$ — некоторые постоянные. Тогда в полученных формулах дифференцирование по a можно заменить дифференцированием по A и не выписывать внешних параметров, предполагая их фиксированными. Формулы (29) при этом примут вид

$$K_{\alpha_1 \ldots \alpha_r}(A) = -(2kT)^{r-1} b_{\alpha_2\gamma_2} \ldots b_{\alpha_r\gamma_r} \frac{\partial^{r-1} K_{\alpha_1}(A)}{\partial A_{\gamma_2} \ldots \partial A_{\gamma_r}}.$$

Когда $n = 1$, $b_{11} = \frac{1}{m}$, имеем

$$K_r(A) = \left(-\frac{2kT}{m}\right)^{r-1} \frac{\partial^{r-1} K_1(A)}{\partial A^{r-1}}.$$

Последние равенства можно противопоставить неправильным формулам

$$K_r(A) = r\left(-\frac{kT}{m}\right)^{r-1} \frac{\partial^{r-1} K_1(A)}{\partial A^{r-1}}, \tag{33}$$

предложенным в работах [3]. Вместо уравнения

$$\dot{w} = -\frac{1}{m} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{(r-1)!} \left(\frac{kT}{m}\right)^{r-1} \frac{\partial^{r-1}}{\partial A^{r-1}} \left[w \frac{\partial^{r-1} K_1}{\partial A^{r-1}} \right],$$

соответствующего (33), можно указать правильное уравнение

$$\dot{w} = -\sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r!} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{r-1} \frac{\partial^{r-1}}{\partial A^{r-1}} \left[w \frac{\partial^{r-1} K_1}{\partial A^{r-1}} \right] =$$

$$= -\frac{\exp\left[\frac{2kT}{m} \frac{\partial}{\partial A} D\right] - 1}{\frac{2kT}{m} \frac{\partial}{\partial A} D} K_1 w \tag{34}$$

или

$$\dot{w} = \left[V(A) - V\left(A + \frac{2kT}{m} \frac{\partial}{\partial A} \right) \right] w. \tag{35}$$

В правой части (34) через D обозначен оператор дифференцирования по A, относящийся только к $K_1(A)$. Уравнение (34) приведено в [5] с некоторыми описками. С этим уравнением совпадает также уравнение, предложенное в работе [4], если в ней заменить q на A, а функцию $f\ (q,\ u)$ взять в форме $f(A, u) = \frac{1}{m} f\left(A - \frac{2kT}{m} u \right)$.

Пример 1. В рассмотренном ранее примере неравновесный потенциал имеет вид

$$\begin{aligned} V(a, A_1) &= \exp\left[-\beta\Psi_0(A_1, A_2) + \beta\Psi_0(A_1) + \frac{\beta a}{2}(A_2 - A_1) \right], \\ V(a, A_2) &= \exp\left[-\beta\Psi_0(A_1, A_2) + \beta\Psi_0(A_2) + \frac{\beta a}{2}(A_1 - A_2) \right], \end{aligned} \tag{36}$$

где $\Psi_0(A_i)$, $\Psi_0(A_1, A_2)$ определяются формулами (23), (24) при $a = 0$.

Пример 2. Рассмотрим плоский диод, между электродами которого имеется емкость C. При отсутствии заряда на электродах в пространстве $0 < x < d$ между ними распределяется потенциал $u(x)$, который образует потенциальный барьер, препятствующий переходу электронов от одного электрода к другому. Если заряд $Q = eN = A$ выбрать в качестве внутреннего параметра (N — число электронов на левом электроде), то внешним параметром будет внешнее электрическое поле, точнее $a = Ed$. Пренебрегая временем пролета между электродами, будем рассматривать $Q(t)$ как скачкообразный марковский процесс с величиной скачка $\Delta Q = \pm e$.

Вероятность перехода электрона слева направо $p(a, Q-e, Q)$ и обратного перехода $p(a, Q+e, Q)$ зависит от числа электронов (в единицу времени) n_0, делающих попытку перехода, и от высоты потенциального барьера. При подсчете последней нужно принимать во внимание фактическую потенциальную функцию

$$U(x) = u(x) + \frac{1}{2C}\left(Q - \frac{ex}{d}\right)^2 - \frac{1}{2C}Q^2 - ea\frac{x}{d},$$

описывающую избыточную энергию электрона, находящегося в точке x. Точка перевала $x = x_0(a)$ определяется из уравнения $dU(x)/dx = 0$, т. е.

$$\frac{du}{dx}(x_0) - \frac{1}{C}\frac{e}{d}\left(Q - e\frac{x_0}{d}\right) - \frac{ea}{d} = 0.$$

Условие квазистационарности 3 эквивалентно неравенству

$$x_0(a + \Delta a) - x_0(a) \ll d \text{ при } e\Delta a \sim kT.$$

Оно выполняется, если выполняется условие

$$\left|\frac{d^2u}{dx^2}(x_0)\right| - \frac{e^2}{Cd^2} \gg \frac{kT}{d^2}.$$

Для данной задачи вероятности перехода и кинетическое уравнение рассматривались в работах [5, 8]. Теория настоящего раздела применима в симметричном случае, когда выполняется требование 4, принимающее вид $x_0 = d/2$. В этом случае действительно уравнение (35) (при $m = C$), причем неравновесный потенциал дается выражением

$$V(a, Q) = n_0 \exp\left[-\beta u\left(\frac{d}{2}\right)\right] \operatorname{ch}\left[\frac{e}{2}\left(a - \frac{Q}{C}\right)\right],$$

если

$$u(0) = u(d) = 0.$$

В заключение отметим, что из существования неравновесного термодинамического потенциала и соотношений (28) легко выводятся различные соотношения взаимности.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Некоторые сведения о коэффициентах разложения

Найдем производящую функцию

$$\varphi(z) = \sum_{j=0}^{\infty} c_{2j+1} z^{2j+1} \tag{I,1}$$

для коэффициентов c_{2j+1}. Умножая равенства (13) на $2z^{2j+1}$ и суммируя от $j = 0$ до ∞, получаем

$$2\varphi(z) = \operatorname{sh} z - c_1 z \sum_{j=1}^{\infty} \frac{z^{2j}}{(2j)!} - c_3 z^3 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^{2k}}{(2k)!} - \ldots \tag{I,2}$$

Поскольку сумма

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^{2k}}{(2k)!} = \operatorname{ch} z - 1$$

в правой части (I,2) одна и та же для всех членов, выносия ее как общий множитель и учитывая (I,1), находим

$$2\varphi(z) = \operatorname{sh} z - (\operatorname{ch} z - 1)\,\varphi(z),$$

и, следовательно

$$\varphi = \frac{\operatorname{sh} z}{\operatorname{ch} z + 1} = \operatorname{th}\frac{z}{2}. \tag{I,3}$$

Пользуясь формулой (1, 411, 6) из [9], можно получить явное выражение для искомых коэффициентов

$$c_{2j+1} = 2\,\frac{2^{2j+2}-1}{(2j+2)!}\,B_{2j+2} \quad (j = 0, 1, \ldots), \tag{I,4}$$

где B_{2j+2} — числа Бернулли (см. (8.21) из [9]). Для первых трех коэффициентов имеем

$$c_1 = \frac{1}{2};\quad c_3 = -\frac{1}{24};\quad c_5 = \frac{1}{240}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Доказательство достаточности равенств (9) для выполнения (10)

Разделяя в (10) четные и нечетные члены, имеем

$$\sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{(2l)!}\,\frac{\partial^{2l}}{\partial A_{\gamma_1}\ldots\partial A_{\gamma_{2l}}}\left[K_{\alpha_1\ldots\alpha_{2m}\gamma_1\ldots\gamma_{2l}}e^{-\beta\Psi}\right] =$$

$$= \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{(2l-1)!}\,\frac{\partial^{2l-1}}{\partial A_{\gamma_1}\ldots\partial A_{\gamma_{2l-1}}}\left[K_{\alpha_1\ldots\alpha_{2m}\gamma_1\ldots\gamma_{2l-1}}e^{-\beta\Psi}\right]. \tag{II.5}$$

Подставляя в (II,5) равенства (12), вытекающие из (9), получаем

$$\sum_{e=1}^{\infty} \frac{1}{(2l)!}\,\frac{\partial^{2l}}{\partial A_{\gamma_1}\ldots\partial A_{\gamma_{2l}}}\left[K_{\alpha_1\ldots\alpha_{2m}\gamma_1\ldots\gamma_{2l}}e^{-\beta\Psi}\right] =$$

$$= \sum_{l=1}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty} \frac{c_{2j+1}}{(2l-1)!}\,\frac{\partial^{2l+2j}}{\partial A_{\gamma_1}\ldots\partial A_{\gamma_{2l+2j}}}\left[K_{\alpha_1\ldots\alpha_{2m}\gamma_1\ldots\gamma_{2l+2j}}e^{-\beta\Psi}\right]. \tag{II,6}$$

Объединим здесь члены с той же самой функцией $K_{\alpha_1\ldots\alpha_{m}\gamma_1\ldots\gamma_{2p}}$ ($p = l + j$ в правой части и $p = l$ в левой части равенства). Легко видеть, что эти члены сократятся и равенство (II,6) обратится в тождество, если выполняются соотношения

$$\frac{1}{(2p)!} = \sum_{j=0}^{p-1} \frac{c_{2j+1}}{(2p-2j-1)!} \quad (p = 1, 2, \ldots). \tag{II,7}$$

Умножая (II,7) на z^{2p} и суммируя от $p=1$ до ∞, получаем, что (II,7) эквивалентны равенству

$$\operatorname{ch} z - 1 = \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{p-1} \frac{z^{2p-2j-1}}{(2p-2j-1)!} c_{2j+1} z^{2j+1} =$$

$$= \sum_{v=1}^{\infty} \frac{z^{2v-1}}{(2v-1)!} \sum_{j=0}^{\infty} c_{2j+1} z^{2j+1},$$

т. е. в силу (I,1) равенству $\operatorname{ch} z - 1 = \operatorname{sh} z\, \varphi(z)$ или $\varphi(z) = \operatorname{th} \frac{z}{2}$. Так как последнее совпадает с (I,3), то (10) действительно является следствием формул (12), (I,4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Onsager L. Phys. Rev., **37**, 405, 1931; **38**, 2265, 1931.
2. Стратонович Р. Л. ЖЭТФ, **39**, 1647, 1960.
3. Магалинский В. Б., Терлецкий Я. П. ЖЭТФ, **36**, 1731, 1959; Магалинский В. Ю. ЖЭТФ, **36**, 1423, 1959.
4. Стратонович Р. Л. ЖЭТФ, **38**, 825, 1960.
5. Стратонович Р. Л. «Вестн. Моск. ун-та», сер. мат., мех., астрон., физ., химии. № 4, 99, 1960.
6. Колмогоров А. Н. Math. Ann., **113**, 766, 1937.
7. Стратонович Р. Л. «Теория вероятн. и ее примен.», **V**, 172, 1960.
8. Van Kampen N. G. Physica, **26**, 585, 1960.
9. Рыжик И. М., Градштейн И. С. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. ГИТТЛ, М., 1951.

Поступила в редакцию
28. 11 1961 г.

Кафедра
общей физики