

Т **ЕРМОДИНАМИКА** **НЕОБРАТИМЫХ** **ПРОЦЕССОВ**

SOCIETÀ ITALIANA DI FISICA

Rendiconti
della
Scuola internazionale di fisica
«Enrico Fermi»

CORSO X
DIRETTORE: S. R. DE GROOT

Varenna sul Lago di Como, villa Monastero
15—27 Giugno 1959

TERMODINAMIKA DEI PROCESSI IRREVERSIBILI

B O L O G N A
1 9 6 0

Термодинамика необратимых процессов

*Лекции в летней международной школе физики
им. Энрико Ферми*

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
Н. М. ПЛАКИДЫ, Е. Е. ТАРЕЕВОЙ,
В. Т. ХОЗЯИНОВА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
Д. Н. ЗУБАРЕВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва 1962

Настоящая книга посвящена современной термодинамике необратимых процессов — новой области физики, получающей все более широкое применение в научных исследованиях и интерпретации многих физических явлений, а также в проектировании и расчетах технических устройств.

Книга представляет собой перевод курса лекций, прочитанных в летней школе физики им. Э. Ферми в Варенне (Италия) крупнейшими специалистами в этой области (Онсагер, Монролл, Кирквуд, де Гроот, Мазур и др.). В этих лекциях освещены вопросы обоснования неравновесной термодинамики с точки зрения классической и квантовой статистической механики, математический аппарат теории, а также даны конкретные примеры рассмотрения ряда процессов и явлений в физических системах.

Книга рассчитана на физиков и химиков, научных работников, преподавателей, аспирантов, особенно работающих в различных областях молекулярной физики, физической химии, химической кинетики и т. п.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Настоящая книга состоит из серии лекций — обзоров по термодинамике необратимых процессов, прочитанных в 1959 г. для участников летней школы физики имени Энрико Ферми (Варенна, Италия). Лекции читали как известные ученые старшего поколения (например, де Гроот, Кирквуд, Монтролл, Онсагер), которые внесли немалый вклад в теорию необратимых процессов, так и более молодые физики, активно работающие в этой области (Мюнстер, Мазур, Клейн и др.). Этот цикл лекций представляет собой единое целое и отражает современное состояние теории необратимых процессов в ее различных аспектах, феноменологическом и статистическом. Существенный вклад в теорию необратимых процессов внесен работами Р. Кубо, результаты которого не нашли в лекциях достаточного отражения. Поэтому было сочтено целесообразным включить в качестве дополнения к книге лекции Р. Кубо, прочитанные им в американской летней школе теоретической физики (Колорадо, США) в 1958 г.

Термодинамика необратимых процессов интенсивно развивалась последние двадцать лет главным образом в связи с известными работами Онсагера, выполненными еще в 30-х годах (см. по этому вопросу лекции де Гроота, Фиши и Клейна), и к настоящему времени ее уже можно с известным правом рассматривать как законченную физическую теорию, имеющую свой метод и многочисленные приложения к разнообразным физическим явлениям, например к явлениям переноса, химической кинетике, различным физико-химическим процессам. Но следует все же отметить, что термодинамика необратимых процессов еще не обладает той степенью теоретической завершенности, как термодинамика равновесных процессов, все соотношения которой могут быть обоснованы с помощью статистической механики, т. е. метода Гиббса. Соотношения термодинамики необратимых процессов содержат феноменологические постоянные — кинетические коэффициенты, определяемые экспериментально. Для теоретического их вычисления используется обычно кинетическое уравнение, которое можно, однако, строго сформулировать лишь для простых систем, например газа малой плотности, электронов в металле, кристаллической решетки со слабой ангармоничностью. В связи с этим

довольно широко распространено мнение, что теория неравновесных процессов принципиально отличается от учения о равновесных системах тем, что она не имеет единого универсального метода, приложимого к любой системе, подобно методу Гиббса, и допускает точную постановку задачи лишь в предельных случаях систем со слабым взаимодействием, когда возможно построение кинетического уравнения.

Развитие теории необратимых процессов за последние пять лет опровергает эту точку зрения и показывает, что разрыв между феноменологической термодинамикой и статистической теорией необратимых процессов постепенно исчезает. Первым и очень существенным шагом в построении последовательной микроскопической теории необратимых процессов является вывод общих выражений для кинетических коэффициентов через корреляционные функции (Кирквуд, Грин, Кубо, Мори; см. лекции Кирквуда, Монролла, Накаджимы и Кубо), которые применимы к системам со сколь угодно сильным взаимодействием, хотя их конкретное вычисление удается пока лишь для систем со слабым взаимодействием. Следующим шагом является построение статистического оператора для неравновесных процессов, учитывающего также нелинейные процессы (Зубарев, Мак-Леннан; см. примечания на стр. 226). Можно надеяться, что недалеко то время, когда термодинамика необратимых процессов будет представлять собой последовательную статистическую теорию. Статистическому обоснованию термодинамики необратимых процессов в настоящей книге посвящены лекции Кубо, Кирквуда, Монролла, Накаджимы и Мазура. Дадим краткий обзор содержания лекций.

Лекции М. Клейна, в которых дан критический обзор законов равновесной термодинамики и их статистического толкования, носят характер введения ко всему циклу лекций. Клейн наряду с изложением сравнительно старых вопросов аксиоматики второго закона термодинамики на основе классических работ Эренфест-Афанасьевой и Каратеодори рассматривает и новые вопросы, касающиеся более точной формулировки третьего закона термодинамики. Правильное его толкование долгое время было предметом дискуссий; ясность в этот вопрос внесена сравнительно недавно (в 1952 г.) в лекциях Симона. Представляет интерес критика широко распространенного в литературе заблуждения относительно статистического толкования третьего закона термодинамики, который связывали иногда лишь с отсутствием вырождения основного уровня системы. В лекциях показано, что для объяснения поведения энтропии системы при низкой температуре, которое предсказывается третьим законом термодинамики, недостаточны отсутствия вырождения нижнего уровня системы, а необходимы определенные гипотезы об ее квантовом вырождении.

Лекции Мюнстера, посвященные общей теории флуктуаций и ее различным приложениям, являются, по существу, небольшой монографией внутри книги. В их вводной части подробно излагается теория статистических ансамблей и связей между ними. Некоторая отвлеченность и громоздкость изложения в этом разделе компенсируется многочисленными приложениями метода на протяжении всего обзора. Далее рассматриваются возможные типы флуктуаций параметров системы (интенсивных, экстенсивных и внутренних) в различных ансамблях. Специальный раздел посвящен статистическому обоснованию термодинамики, т. е. доказательству эквивалентности статистических ансамблей (на основе работ автора). Подробно излагается феноменологическая и молекулярная теория локальных флуктуаций и их связь с пространственными и временными корреляционными функциями.

В лекциях де Гроота дан краткий обзор феноменологической термодинамики необратимых процессов, основанной на соотношениях Онсагера. Изложение близко к известной монографии автора, но более дедуктивно и включает также случай электромагнитного поля.

Лекция Фиши, посвященная выводу соотношений Онсагера для векторных явлений, по содержанию непосредственно примыкает к лекциям де Гроота. В лекции Клейна о принципе минимума скорости возникновения энтропии рассматривается доказательство этого принципа, т. е. теоремы Пригожина, на примере идеального газа, находящегося в двух сосудах, соединенных капилляром.

В лекциях Мазура обсуждается статистическое обоснование термодинамики необратимых процессов путем введения переменных, являющихся суммой большого числа микроскопических переменных, и применения к ним гауссова распределения. На этом пути оказывается возможным получить некоторые результаты теории необратимых процессов, например соотношения Онсагера, возрастание энтропии, но не выражения для кинетических коэффициентов.

Мазур рассматривает также, при каких условиях из эргодического характера некоторых функций от динамических переменных, зависящих от времени [обозначим их условно $x(t)$], следует, что автокорреляционные функции $\langle x(t)x(t+\tau) \rangle$ стремятся к нулю при $\tau \rightarrow \infty$, т. е. при каких условиях справедлива теорема, обратная теореме Хинчина. Кроме того, Мазур дает обзор работ, развивающих далее известные исследования Хинчина.

Вывод выражений для кинетических коэффициентов через временные корреляционные функции дан в лекциях Кирквуда, который исходит из классического уравнения Лиувилля и законов сохранения для динамических переменных (числа частиц, импульса и энергии) и использует некоторое усреднение по времени. Со-

отношения взаимности Онсагера оказываются простым следствием из формы полученных соотношений и инвариантности гамильтониана относительно обращения времени.

Эта же задача получения выражений для кинетических коэффициентов через корреляционные функции несколько иным методом рассмотрена в лекции Накаджимы.

Выражения для кинетических коэффициентов оказываются весьма сложными для практического вычисления. Методы их вычисления при помощи Фейнмановской диаграммной техники рассматриваются в лекциях Монролла (диаграммы на поверхности тора). Попутно излагаются диаграммные методы вычисления свободной энергии, разработанные Монроллом и Уордом. Некоторая громоздкость этих методов связана с тем, что не используется метод вторичного квантования и вычисления ведутся непосредственно с симметричными и антисимметричными функциями. Для газа малой плотности получаются разложения для кинетических коэффициентов по степеням плотности, аналогичные майеровским разложениям по групповым интегралам.

Вывод кинетического уравнения для кристаллической решетки из уравнений Лиувилля методом суммирования диаграмм излагается в лекции Хенин. На этом простом случае видно, как из обратимого уравнения Лиувилля можно получить необратимое кинетическое уравнение. Эта лекция примыкает к циклу работ Пригожина и сотрудников по обоснованию кинетического уравнения. Весьма важные работы Н. Н. Боголюбова по выводу кинетического уравнения, к сожалению, не отражены в лекциях.

В лекции Онсагера и Дюпюи рассматриваются электрические свойства льда на основе представления о дефектах в структурах Бернала — Фаулера и предлагается теория, аналогичная дебаевской теории сильных электролитов.

В лекции Чини Кастаньоли и Ричи содержатся экспериментальные результаты измерения коэффициентов диффузии некоторых жидкостей и приводятся для них интерполяционные формулы, что может представлять интерес для экспериментальной проверки теории.

Пользуемся случаем выразить благодарность проф. Л. Онсагеру, проф. А. Мюнстеру, проф. С. Р. де Гроуту, проф. П. Мазуру и д-ру Ф. Хенин, любезно приславшим отписки своих лекций и ценные замечания.

Настоящую книгу можно рекомендовать физико-химикам и физикам, работающим не только в области молекулярной физики (как экспериментальной, так и теоретической), но и во многих других областях, поскольку с необратимыми процессами мы имеем дело при изучении большинства физических явлений

Д. Зубарев

Введение¹⁾

Десятый международный летний курс лекций, организованный, как и предыдущие, Италианским физическим обществом, посвящен термодинамике необратимых процессов. Этот раздел физики уходит своими корнями в предыдущее столетие, однако только в последние годы ему придана более или менее законченная форма.

Чисто макроскопическая часть неравновесной термодинамики основана, с одной стороны, на различных законах сохранения и уравнениях, описывающих изменения энтропии, а с другой, — на соотношениях между феноменологическими коэффициентами, характеризующими необратимые процессы. Наиболее важную роль из этих соотношений играют соотношения взаимности, установленные проф. Ларсом Онсагером, которого мы имеем честь и удовольствие видеть среди нас.

Планируя настоящий курс лекций, я стремился подготовить такую программу, которая включала бы не только эти основные принципы и их применения, но и охватывала некоторые другие непосредственно относящиеся сюда вопросы.

Курс начнется с вводных лекций проф. Мартина Клейна о трех основных законах термодинамики. Затем я дам введение в макроскопическую неравновесную термодинамику и рассмотрю несколько примеров ее применения (один из которых может представлять интерес для биофизики), а проф. Петер Мазур даст систематическое обоснование этой теории. В его лекциях особое внимание будет обращено на микроскопическую обратимость и обоснование соотношений взаимности Онсагера. Проф. Арнольд Мюнстер рассмотрит теорию флуктуаций, которая тесно связана с предыдущими вопросами.

Необратимые процессы можно также рассматривать, пользуясь различными методами статистической механики. Сюда относятся различные приложения кинетической теории, а также применение математического аппарата, который был создан в квантовой

¹⁾ Настоящее введение представляет собой несколько сокращенный перевод вступительного слова одного из организаторов цикла данных лекций — проф. де Гроота. — *Прим. ред.*

теории поля. Проф. Джон Кирквуд и проф. Эллиот Монтролл исследуют некоторые возможные аспекты статистическо-механического рассмотрения теории явлений переноса.

Кроме упомянутого основного курса лекций, будет проведено несколько семинаров. У меня уже записаны имена д-ра Франсуази Хенин и д-ра Роберта Фиши, которые сообщат о двух интересных разделах нашей программы.

Наконец, мы планируем в конце курса два дня для свободных дискуссий. Я надеюсь, что официальные и неофициальные лекции и обсуждения будут приятны и полезны для всех вас.

Инициатива в организации этого курса, проявленная Итальянским физическим обществом и в первую очередь его весьма деятельным президентом проф. Джовани Полвани, оказалась чрезвычайно полезной, если принять во внимание, что в странах Европы при университетах, вообще говоря, не существует семинаров, организованных на столь же высоком научном уровне специально для совершенствования научной молодежи. Зная давние традиции итальянской физики и ее заметный прогресс в наше время, не приходится удивляться тому, что идея организации Международной летней школы зародилась именно в этой стране.

Хочу закончить свое выступление пожеланием, чтобы наша работа развивалась плодотворно, чему не в малой степени должна способствовать природа этих мест, где пейзаж отличается такой мягкостью и изяществом линий, что их не может превзойти даже Неаполитанский залив — самое известное по несравнимой красоте место на земле.

Законы термодинамики

М. КЛЕЙН*

§ 1. Введение

В этих лекциях я хотел бы дать краткое изложение законов классической термодинамики, обращая особое внимание на смысл этих законов и область их применения. Это должно послужить основой для последующих лекций, посвященных новым работам по применениям термодинамики к необратимым процессам. Лекции делятся на две основные части. Первая часть посвящена давно известным первому и второму законам термодинамики, которые представляют собой одно из важнейших достижений физики XIX века. Во второй части лекций рассматривается третий закон термодинамики, который как по времени своего открытия, так и по своему духу относится к физике XX столетия.

Прежде чем начать последовательное изложение, я хочу сделать несколько общих замечаний; первое из них касается термнологии. Многие авторы, желая подчеркнуть тот факт, что классическая термодинамика дает сравнительно мало сведений о динамике реальных необратимых процессов, предлагали для нее другое название — „термостатика“. Гуггенгейм предложил название „термофизика“, которое подчеркивает широкую область применимости трех законов термодинамики. Хотя оба предложенных названия в некоторой мере логически обоснованы, все же исторически сложившееся название „термодинамика“ теперь неразрывно связано с самим предметом, и поскольку оно употребляется вне связи с понятием динамики, я думаю, что прежний термин следует сохранить.

Второе важное замечание, которое необходимо сделать с самого начала, заключается в том, что термодинамика имеет дело с макроскопическими объектами. Это означает, в частности, что состояние системы при термодинамическом равновесии полностью определяется значением всего лишь нескольких макроскопических переменных. Большинство этих переменных фактически заимствовано из других областей макроскопической физики; к ним относятся такие величины, как объем и давление, намагниченность и магнитное поле и т. д. Характерное отличие термо-

* M. J. Klein (Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio; Lorentz Institute, University of Leyden, Leyden).

динамики состоит в том, что в ней для полного макроскопического описания состояния равновесной системы вводятся еще дополнительные переменные, а именно энтропия и температура.

§ 2. Первый и второй законы термодинамики

Теперь я попытаюсь обрисовать логическое развитие двух классических законов термодинамики. Для краткости изложения большинство деталей здесь опущено, но их легко найти в цитированной литературе. Таким образом, основное внимание обращено на логическую связь идей.

2.1. Изложение удобно начать с определения особого типа перегородки — адиабатической перегородки (или оболочки), в которую можно заключить термодинамическую систему. Оболочка, в которую заключена система, называется адиабатической, если равновесное состояние системы можно изменить только путем изменения ее „механических переменных“, т. е. совершив над системой определенную работу. Понятие „механические переменные“ будет везде далее употребляться в обобщенном смысле, так что сюда относятся переменные, описывающие электрические и магнитные поля, и т. д., или, другими словами, все „нетермические“ переменные. Неадиабатическая оболочка называется теплопроводящей. Менее строго мы могли бы сказать, что адиабатической оболочкой называется такая оболочка, которая препятствует передаче тепла внутрь системы или из нее. Однако именно благодаря тому, что мы определили понятие адиабатической перегородки, не пользуясь понятием теплоты, мы сможем несколько позже дать точное определение самого понятия теплоты.

Две различные системы, заключенные в адиабатические оболочки, независимо друг от друга приходят в состояние равновесия. Однако если эти две системы привести в контакт с помощью теплопроводящей перегородки, то в общем случае их состояния начнут изменяться, пока не будет достигнуто новое равновесное состояние. Можно сказать, что системы в этом конечном состоянии находятся в равновесии друг с другом¹⁾.

Приведем теперь важный экспериментальный факт относительно систем, находящихся в равновесии друг с другом. Если система *A* находится в равновесии с системой *C* и система *B* также находится в равновесии с системой *C*, то системы *A* и *B* находятся в равновесии друг с другом. Иначе говоря, две си-

¹⁾ Точнее, в тепловом равновесии. Для простоты мы не будем обсуждать полную совокупность условий, необходимых для механического, химического и других равновесий.

стемы A и B , находившиеся ранее в равновесии с системой C , не изменят своих равновесных состояний, если их соединить теплопроводящей перегородкой, так как они уже находились в равновесии друг с другом. Чтобы подчеркнуть важность этого утверждения, его часто, правда, не совсем удачно, называют „нулевым законом термодинамики“. Действительно, оно позволяет непосредственно сделать вывод о существовании такого параметра, как температура, который должен быть одинаковым для двух систем, находящихся в равновесии друг с другом. Пока что мы располагаем достаточно большой свободой в отношении выбора шкалы температур, так как любую систему можно использовать как эталон для сравнения с другими системами и для определения эмпирической шкалы температур θ .

Сформулируем теперь первый закон термодинамики, который выражает результаты экспериментов Джоуля. Если мы производим работу над адиабатически замкнутой термодинамической системой и переводим ее из начального равновесного состояния i в конечное равновесное состояние f , то величина этой работы, которую мы будем называть адиабатической, не зависит от пути, по которому система переходит из состояния i в состояние f , и источника, совершающего работу. Поскольку адиабатическая работа $W_{\text{ад.}}$ зависит лишь от состояний системы i и f , мы можем определить функцию состояния системы U , изменение которой равно $W_{\text{ад.}}$:

$$U_f - U_i = W_{\text{ад.}} \quad (1)$$

На первый взгляд может показаться, что здесь неявно подразумевается, будто все состояния f могут быть достигнуты адиабатически из состояния i , так что функцию U всегда можно полностью определить. В действительности же, как это показывает второй закон термодинамики, это не так. Однако в том случае, когда состояние f не может быть адиабатически достигнуто из состояния i , состояние i может быть адиабатически достигнуто из состояния f , так что разность $U_f - U_i$ принципиально все же можно определить, измеряя адиабатическую работу. Уравнение (1) определяет функцию U , которую называют внутренней энергией системы.

Если работа над системой производится при неадиабатических условиях, то величина работы будет зависеть от пути перехода системы из состояния i в состояние f . Разность между адиабатической и неадиабатической работами в любом процессе определяется как количество тепла Q , сообщаемое системе при неадиабатическом процессе:

$$Q = W_{\text{ад.}} - W = U_f - U_i - W. \quad (2)$$

В дифференциальной форме уравнение (2) можно записать в виде

$$dU = \delta Q + \delta W, \quad (3)$$

где символы δW и δQ означают, что эти величины *не являются* полными дифференциалами от функций состояния, т. е. функции W и Q зависят от того, по какому пути совершается процесс.

Прежде чем перейти к обсуждению второго закона термодинамики, необходимо ввести важное понятие квазистатического, или обратимого, процесса. При изменении внешних условий в термодинамической системе происходит некоторый процесс. В течение этого процесса система в общем случае проходит через ряд состояний, не являющихся равновесными. Эти состояния нельзя охарактеризовать значениями нескольких термодинамических переменных, полностью определяющих равновесное состояние. (Представим себе, например, процесс свободного расширения газа в пустоту.) Определим квазистатический процесс как процесс, при котором внешние условия меняются настолько медленно, что в течение всего процесса отклонением от равновесных состояний можно пренебречь. Такой процесс можно рассматривать как последовательность равновесных состояний и изобразить в виде кривой в пространстве термодинамических переменных. Квазистатические процессы обратимы в том смысле, что система может пройти через ту же последовательность состояний в обратном порядке, если при этом на каждой стадии процесса изменить направление теплообмена со средой и т. д.

2.2. Перейдем теперь к обсуждению второго закона термодинамики. Этот закон можно сформулировать несколькими различными способами, которые в конце концов приводят к выводу о существовании абсолютной шкалы температур T и к введению энтропии S , представляющей собой функцию термодинамических переменных, характеризующих состояние системы. Эти две величины связаны уравнением

$$\delta Q = T dS, \quad (4)$$

которое применимо к *квазистатическим* процессам. Вторая часть второго закона утверждает, что для *необратимых* процессов уравнение (4) заменяется неравенством:

$$\delta Q < T dS. \quad (5)$$

Можно было бы ввести эти утверждения непосредственно как постулаты и развивать на их основе всю термодинамику, однако, пожалуй, стоит остановиться на двух возможных способах их вывода. Здесь я очень кратко обрисую традиционный способ вы-

вода второго закона, основанный на представлении о циклических процессах¹⁾ (т. е. процессах, в результате которых система возвращается к первоначальному состоянию). При этом можно дать две эквивалентные формулировки второго закона:

1. Невозможно осуществить такой циклический процесс, единственным результатом которого было бы превращение тепла Q , полученного из теплового резервуара, в работу.

2. Невозможно осуществить такой циклический процесс, единственным результатом которого была бы передача тепла Q от одного теплового резервуара, имеющего температуру θ_1 , другому тепловому резервуару, имеющему температуру θ_2 , причем $\theta_2 > \theta_1$. Эквивалентность этих двух формулировок можно установить, если воспользоваться циклом Карно. Последний представляет собой циклический процесс, при котором система совершает два изотермических процесса при температурах θ_1 и θ_2 ($\theta_2 > \theta_1$), связанных двумя адиабатическими процессами. Все процессы в этом цикле являются квазистатическими, или обратимыми. Определим Q_1 и Q_2 как количества тепла, полученные системой из теплового резервуара соответственно при температурах θ_1 и θ_2 . Тогда непосредственно из второго закона, приведенного выше, следует, что отношение Q_1/Q_2 может зависеть лишь от температур θ_1 и θ_2 и совершенно не должно зависеть от природы системы, в которой осуществляется этот процесс. („Коэффициент полезного действия машины Карно зависит лишь от температур θ_1 и θ_2 “.)

Рассматривая далее последовательность циклов Карно, можно установить, что отношение Q_1/Q_2 должно определенным образом зависеть от θ_1 и θ_2 , а именно:

$$\left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| = \frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_2)}, \quad (6)$$

где $\varphi(\theta)$ — универсальная функция эмпирической температуры θ . Эту универсальную функцию $\varphi(\theta)$ и принимают за абсолютную температуру:

$$T = \varphi(\theta). \quad (7)$$

Масштабный множитель выбирается в соответствии с каким-либо условным соглашением, определяющим T для некоторой фиксированной температуры, например температуры тройной точки воды.

¹⁾ Хорошее изложение общепринятого способа вывода второго закона с использованием циклов Карно, а также подробное обсуждение различных следствий имеются в книге Земанского [1]. Введение постулата о существовании и свойствах энтропии (из которого выводится вся термодинамика) неразрывно связано с методом Гиббса [2]; см. также [3, 4].

Поскольку Q_1 и Q_2 имеют противоположные знаки, для любого цикла Карно справедливо соотношение

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (8)$$

С помощью несложных рассуждений это соотношение можно легко обобщить и показать, что для любого обратимого циклического процесса

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (9)$$

Это утверждение обычно называют теоремой Клаузиуса. Поскольку этот линейный интеграл обращается в нуль для любого замкнутого пути, отсюда сразу же следует вывод о существовании функции S , определяемой уравнением (4).

Здесь необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство: существование функций S и T совершенно не зависит от необратимости естественных процессов, отраженной в приведенной выше формулировке второго закона термодинамики. То же самое доказательство можно провести, исходя из предположения, обратного второму закону, т. е. считая, что не существует такого циклического процесса, результатом которого было бы только превращение работы в тепло. Таким образом, основным в постулате является утверждение о невозможности осуществить такой *обратимый* циклический процесс, в котором тепло превращалось бы только в работу или работа — только в тепло. Эта независимость существования энтропии S и абсолютной температуры T от необратимого характера процессов в природе впервые была разъяснена Эренфест-Афанасьевой [5, 6].

Исследуем теперь необратимые процессы с помощью второго закона термодинамики. Повторяя тот же ход рассуждений, в результате которых была получена формула (9), придем к неравенству Клаузиуса:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (10)$$

из которого легко получить, что в любом процессе

$$dS \geq \frac{dQ}{T}, \quad (11)$$

где знак равенства относится лишь к обратимым процессам.

Рассуждения, кратко приведенные выше, нельзя считать удачными. Действительно, для доказательства существования функции состояния, или, точнее, существования интегрирующего множителя T для дифференциальной формы dQ , приходится рассматривать машины, совершающие цикл Карно. Рассмотрим поэтому

другой способ получения второго закона, в котором используется хотя и более отвлеченный, но более соответствующий данной задаче математический аппарат.

2.3. Указанный способ принадлежит Каратеодори [7, 8]¹⁾, а Борн [11, 12] дал очень четкое его физическое толкование. Вывод Каратеодори основан на теоремах о дифференциальных формах, поэтому удобно сначала сформулировать его основную теорему, а затем уже обсуждать ее термодинамический смысл.

Предположим, что имеется линейная дифференциальная форма δF , определяемая уравнением

$$\delta F = X(x, y, z)dx + Y(x, y, z)dy + Z(x, y, z)dz. \quad (12)$$

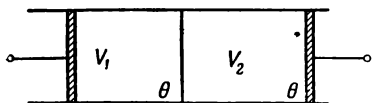
Требуется найти необходимые и достаточные условия того, чтобы такая форма имела интегрирующий множитель $\psi(x, y, z)$. Другими словами, нужно найти такую функцию ψ , чтобы выражение $\psi \delta F$ было бы полным дифференциалом некоторой функции $G(x, y, z)$. Далее, *если* существует такой интегрирующий множитель, то функция $G(x, y, z)$ будет определять семейство поверхностей $G(x, y, z) = \text{const}$. Каждая кривая, удовлетворяющая уравнению $\delta F = 0$, обязательно лежит на одной из этих поверхностей. Можно дать также и другую формулировку и сказать, что если существует интегрирующий множитель, то в любой окрестности произвольной точки (x, y, z) имеются точки, которых нельзя достичь, двигаясь из точки (x, y, z) вдоль кривой $\delta F = 0$. Каратеодори доказал, что и обратное утверждение также справедливо, т. е. если в любой окрестности произвольной точки (x, y, z) имеются точки, которые нельзя достичь путем перемещения вдоль кривой $\delta F = 0$, то для формы δF существует интегрирующий множитель. Легко видеть, что интегрирующий множитель ψ не единственен, так как функция $\Psi = \psi H[G(x, y, z)]$ является также интегрирующим множителем, если ψ — интегрирующий множитель и H — произвольная интегрируемая функция от G .

Вернемся теперь к термодинамике. Предположим, что в качестве второго закона термодинамики мы приняли постулат: в любой окрестности произвольного термодинамического состояния существуют такие состояния системы, которые не могут быть достигнуты из данного состояния при помощи квазистатического адиабатического процесса. (В дальнейшем мы усилим этот постулат и будем говорить об адиабатической недостижимости состояний при помощи любых процессов, а не только квазистатических;

¹⁾ Метод Каратеодори описан также во многих книгах, например, Чандрасекара [9] и Вильсона [10]; последней я широко пользовался при подготовке настоящих лекций.

но в настоящем рассмотрении мы можем ограничиться только обратимыми процессами.)

Из приведенной выше математической теоремы непосредственно следует, что δQ имеет интегрирующий множитель. Его можно выбрать таким образом, чтобы он имел свойства абсолютной температуры. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим в качестве иллюстрации составную систему, состоящую из двух подсистем. Пусть имеются два газа, разделенные закрепленной теплопроводящей перегородкой (фиг. 1). Газы имеют соответственно объемы V_1 и V_2



Фиг. 1.

и общую эмпирическую температуру θ . Количество тепла δQ , полученное системой в любом процессе, можно представить в виде

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2, \quad (13)$$

где δQ_1 и δQ_2 — количества тепла, полученные каждой подсистемой. Для определенности заметим, что

$$\delta Q_1 = \left(\frac{\partial U_1}{\partial \theta} \right)_{V_1} d\theta + \left[P_1 + \left(\frac{\partial U_1}{\partial V_1} \right)_\theta \right] dV_1;$$

аналогичное выражение имеет место для δQ_2 .

Из второго закона в последней формулировке и теоремы о дифференциальных формах следует, что для величин δQ , δQ_1 и δQ_2 существуют интегрирующие множители. Таким образом, мы можем написать следующие уравнения:

$$\delta Q_1 = M_1(\theta, V_1) d\sigma_1, \quad \delta Q_2 = M_2(\theta, V_2) d\sigma_2, \quad (14)$$

$$\delta Q = M(\theta, V_1, V_2) d\sigma, \quad (15)$$

где σ_1 зависит от V_1 и θ , σ_2 — от V_2 и θ и σ — от V_1 , V_2 и θ . Примем теперь σ_1 , σ_2 и θ за независимые переменные и перепишем уравнение (13) с помощью уравнений (14) и (15) в виде

$$d\sigma = \frac{M_1}{M} d\sigma_1 + \frac{M_2}{M} d\sigma_2. \quad (16)$$

Последнее уравнение показывает, что σ в действительности не зависит явным образом от θ , а зависит только от σ_1 и σ_2 . Применяя этот результат и учитывая, что $\partial \sigma / \partial \sigma_1$ и $\partial \sigma / \partial \sigma_2$ соответственно равны M_1/M и M_2/M и не зависят от θ , легко получаем соотношение

$$\frac{\partial \ln M_1}{\partial \theta} = \frac{\partial \ln M_2}{\partial \theta} = \frac{\partial \ln M}{\partial \theta}. \quad (17)$$

Мы видим, что единственной независимой переменной, от которой эти величины зависят и с которой они связаны, является температура θ . Приравнявая значение этих производных функ-

ций $g(\theta)$, легко получаем следующие выражения:

$$\begin{aligned} M_1 &= \Sigma_1(\sigma_1) \exp \left[\int g(\theta) d\theta \right], \\ M_2 &= \Sigma_2(\sigma_2) \exp \left[\int g(\theta) d\theta \right], \\ M &= \Sigma(\sigma_1, \sigma_2) \exp \left[\int g(\theta) d\theta \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

Вспоминая определение функций M_1 , M_2 , M , убеждаемся, что мы доказали существование энтропии и абсолютной температуры, так как мы можем теперь написать

$$\begin{aligned} dQ_1 &= M_1 d\sigma_1 = T dS_1, \\ dQ_2 &= M_2 d\sigma_2 = T dS_2, \\ dQ &= M d\sigma = T dS, \end{aligned} \quad (19)$$

где

$$T = \exp \left[\int g(\theta) d\theta \right] \quad (20)$$

и

$$\begin{aligned} dS_1 &= \Sigma_1(\sigma_1) d\sigma_1, \\ dS_2 &= \Sigma_2(\sigma_2) d\sigma_2, \\ dS &= \Sigma(\sigma_1, \sigma_2) d\sigma = \Sigma(\sigma) d\sigma. \end{aligned} \quad (21)$$

При записи последнего из уравнений (21) принято, что Σ зависит от σ_1 и σ_2 только через $\sigma = \sigma(\sigma_1, \sigma_2)$, в чем нетрудно убедиться.

Обратимся теперь ко второй части второго закона термодинамики, относящейся к необратимым процессам. Усилим постулат Каратеодори и будем считать, что существуют состояния, которые не могут быть достигнуты в результате любого (т. е. не только квазистатического) адиабатического процесса. Тогда нетрудно видеть, что изменение энтропии в процессе всегда должно иметь один и тот же знак. При рассмотрении произвольного необратимого процесса знак выбирается положительным при соответствующем выборе знака абсолютной температуры T .

На этом мы закончим наш краткий обзор первого и второго законов термодинамики. Дадим теперь краткий обзор основных типов применения этих законов.

§ 3. Применения первого и второго законов термодинамики

Оба закона можно выразить в простой дифференциальной форме, применимой к любому квазистатическому процессу:

$$dU = T dS + dW. \quad (22)$$

Для простоты будем рассматривать систему, находящуюся в жидком или газообразном состоянии; для такой системы $\delta W = -PdV$, где P — давление. В этом случае уравнение принимает вид

$$dU = TdS - PdV. \quad (23)$$

Это выражение можно рассматривать как дифференциальную форму для внутренней энергии системы U , выраженной через независимые переменные S и V .

Применения законов термодинамики можно разбить на две группы. В первой группе используются соотношения, вытекающие из существования функции $U(V, S)$, которую мы предполагаем известной. Ко второй группе мы отнесем применения, основанные на второй части второго закона термодинамики, т. е. использующие свойство энтропии возрастать при необратимых процессах. Следует подчеркнуть, что с помощью одной лишь термодинамики невозможно найти значение какой-либо термодинамической функции для определенной системы.

3.1. По терминологии Гиббса уравнение для внутренней энергии

$$U = U(V, S) \quad (24)$$

является фундаментальным уравнением, описывающим систему. Если нам известна внутренняя энергия U как функция переменных V и S , то мы можем определить все термодинамические свойства системы. Например, используя первые производные от U по V и S , равные соответственно $-P(V, S)$ и $T(V, S)$, можно определить функции $P(V, T)$ и $S(V, T)$, т. е. получить термическое и калорическое уравнения состояния.

Однако обычно удобнее пользоваться независимыми переменными P и T , чем V и S , так как давление P и температуру T проще определить экспериментально. Фундаментальное уравнение в этих переменных можно получить, применяя преобразование Лежандра к уравнению для функции U . Соответствующая функция, называемая функцией Гиббса¹⁾, определяется уравнением

$$G(P, T) = U - TS + PV; \quad (25)$$

ее дифференциал равен

$$dG = -SdT + VdP. \quad (26)$$

В качестве одного из примеров использования большого числа соотношений, получаемых при помощи функции $G(P, T)$, рассмотрим опыт Джоуля — Кельвина. В этом эксперименте газ про-

¹⁾ В русской литературе функцию Гиббса G обычно называют термодинамическим потенциалом (в узком смысле слова) и обозначают буквой Φ . — Прим. ред.

пускается через пористую пробку, на которой поддерживается постоянная разность давлений. Хотя процесс и не является квазистатическим, легко показать, что величина энтальпии $H = U + PV$ начального и конечного равновесных состояний одинакова. Определим изменение температуры газа при таком расширении. (Этот процесс часто используется для охлаждения газов.) Величина, характеризующая процесс, есть дифференциальный коэффициент ξ , определяемый следующим образом:

$$\xi = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H. \quad (27)$$

Используя дифференциальное выражение для H

$$dH = T dS + V dP, \quad (28)$$

можно записать ξ в виде

$$\xi = - \frac{(\partial H / \partial P)_T}{(\partial H / \partial T)_P} = - \frac{V + T (\partial S / \partial P)_T}{C_P}. \quad (29)$$

Величина $C_P = T(\partial S / \partial T)_P$ называется теплоемкостью системы при постоянном давлении. Замечая, что $(\partial S / \partial P)_T$ является одной из смешанных частных производных второго порядка от функции G , заменяем эту величину на $(-V\beta)$, где β — изобарический коэффициент теплового расширения. В результате получаем следующее окончательное выражение для ξ , в которое входят только производные от функции Гиббса G :

$$\xi = \frac{V(T\beta - 1)}{C_P}. \quad (30)$$

Отметим, что соотношение (30) можно использовать для определения абсолютной температуры, если выразить ξ , C_P и β через соответствующие величины, определяемые по отношению к эмпирической температуре θ . В результате этого получится дифференциальное уравнение для T как функции от θ , решение которого можно свести к численному интегрированию.

Как уже отмечалось выше, саму функцию Гиббса нельзя определить при помощи одной лишь термодинамики. Иногда ее можно найти, обращаясь к статистической механике, т. е. при помощи теоретических методов; в других случаях ее можно определить из экспериментальных данных. Так, нетрудно показать, что для определения функции G достаточно экспериментально найти уравнение состояния $V = V(P, T)$ и определить C_P как функцию от температуры при некотором фиксированном давлении.

3.2. Вторая группа применений первых двух законов термодинамики относится к выводу условий равновесия и устойчивости для термодинамической системы. Поясним это подробнее. При адиабатическом процессе энтропия системы S может только увеличиваться, поэтому энтропия адиабатически изолированной системы, находящейся в равновесном состоянии, должна иметь максимальное значение. Это означает, в частности, что функция S стационарна для равновесного состояния. Нетрудно показать также, что этим свойством обладают все „термодинамические потенциалы“, например функция G . (Следует заметить, что функция S имеет максимум при фиксированных значениях U и V , т. е., другими словами, вариации функции S в точке максимума следует рассматривать по отношению к переменным, не включающим U и V .)

Рассмотрим, например, использование свойства стационарности функции G . Для двухфазной системы, находящейся при постоянной температуре T и давлении P , функция G должна быть стационарной. Это означает, что при переходе некоторой массы вещества δm из одной фазы в другую вариация первого порядка от функции G должна равняться нулю:

$$\delta G = \left(\frac{\partial G_1}{\partial m} \right)_{P, T} \delta m - \left(\frac{\partial G_2}{\partial m} \right)_{P, T} \delta m = 0. \quad (31)$$

Здесь G_1 и G_2 — функции Гиббса для двух фаз, а знаки членов при δm противоположны, так как масса всей системы постоянна. Чтобы уравнение (31) удовлетворялось при любых вариациях δm , должно выполняться условие

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial m} \right)_{P, T} = \left(\frac{\partial G_2}{\partial m} \right)_{P, T}. \quad (32)$$

Это условие фазового равновесия можно использовать для вывода формулы Клапейрона, определяющей наклон кривой равновесия двух фаз в плоскости переменных P и T .

В качестве примера исследований условий устойчивости системы рассмотрим адиабатически изолированную систему с постоянной внутренней энергией U . Поскольку при равновесном состоянии такой системы ее энтропия максимальна, при переходе системы из равновесного состояния в неравновесное, совершающемся при постоянных внутренней энергии U и объеме, изменение энтропии должно быть отрицательным. Неравновесное состояние можно получить, например, если передать энергию δU от одной части системы другой. Полное изменение энтропии $\delta S = \delta S_1 + \delta S_2$, где S_1 и S_2 — энтропия каждой из частей системы. Разложив каждую величину в ряд по δU с точностью до членов второго порядка,

получим

$$\begin{aligned}\delta S_1 &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_0 \delta U + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} \right)_0 (\delta U)^2, \\ \delta S_2 &= - \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_0 \delta U + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} \right)_0 (\delta U)^2.\end{aligned}\quad (33)$$

Выражения можно упростить, учитывая, что производные вычисляются при равновесном состоянии системы и поэтому

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_0 = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_0 = \frac{1}{T}, \quad (34)$$

а также

$$\left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} \right)_0 = \left(\frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} \right)_0 = - \frac{1}{T^2 C_V}, \quad (35)$$

где C_V — теплоемкость системы при постоянном объеме. Объединяя эти выражения, получаем

$$\delta S = - \frac{1}{T^2 C_V} (\delta U)^2 < 0, \quad (36)$$

так как изменение энтропии δS должно быть отрицательным при отклонении системы от равновесного состояния. Из этой формулы непосредственно следует, что

$$C_V > 0, \quad (37)$$

т. е. теплоемкость системы при постоянном объеме положительна. С помощью подобных же рассуждений можно показать, что $(\partial P / \partial V)_T < 0$ и т. д. Другим следствием условий устойчивости системы [13] является принцип Ле-Шателье — Брауна.

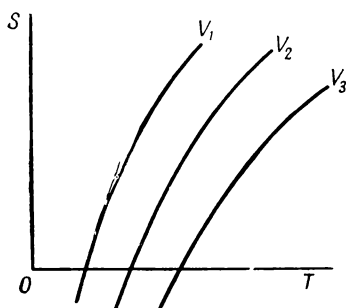
§ 4. Третий закон термодинамики

Третий закон термодинамики был сформулирован Нернстом в начале текущего века и затем в течение многих лет был объектом обсуждения и полемики. Большую роль в выяснении спорных вопросов сыграли работы Симона. В настоящее время третий закон прочно обоснован как молодой партнер своих двух первых, более старых и знаменитых коллег. Мы будем следовать работам Симона [14, 15] (см. также [16]), поскольку его формулировка и обсуждение третьего закона стали теперь общепризнанными.

Как мы увидим, естественной областью применимости третьего закона являются процессы при низких температурах, хотя следует подчеркнуть, что этот закон играет существенную роль в гораздо более широком температурном интервале. Причину этого легко обнаружить: третий закон фиксирует разность значений энтропии при температуре абсолютного нуля, т. е. дает возможность опре-

делить величины аддитивных постоянных в выражениях для энтропии, которые нельзя вычислить каким-либо другим образом. Значение этих постоянных оказываются существенными при любых температурах; так, например, в условия фазового равновесия (или химического равновесия), как указывалось выше, входят значения этих постоянных для энтропии системы, поскольку функция Гиббса содержит член TS .

4.1. Рассмотрим сначала все возможные способы поведения энтропии системы в том случае, когда температура T приближается к абсолютному нулю. Для классической статистической



Фиг. 2.

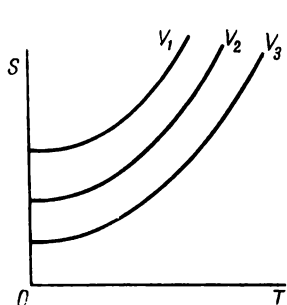
физики этот вопрос не представляет большого интереса, так как, согласно ее основной теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы системы, удельная теплоемкость должна быть постоянной, откуда следует логарифмическая расходимость энтропии при приближении температуры T к абсолютному нулю. На фиг. 2 изображено поведение энтропии для нескольких значений дополнительного параметра, за который можно взять, например, объем системы V . Если бы

теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы оставалась справедливой для всей области температур, то область низких температур не представляла бы существенного интереса.

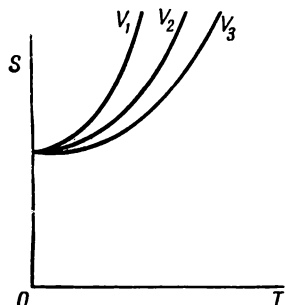
Однако, когда в экспериментах были получены относительно низкие температуры, обнаружилось, что именно в этой области теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы неприменима. В области достаточно низких температур удельная теплоемкость не остается постоянной, а быстро приближается к нулю. Для объяснения этого явления в 1907 г. Эйнштейн смело использовал только что созданную квантовую теорию и обнаружил, что уменьшение теплоемкости представляет собой проявление какого-то фундаментального закона природы. Если удельная теплоемкость стремится к нулю при приближении T к нулю, то зависимость энтропии от температуры должна резко отличаться от изображенной на фиг. 2. На фиг. 3 и 4 показаны возможные виды зависимости энтропии от температуры, которые находятся в согласии как с экспериментальным ходом зависимости удельной теплоемкости от температуры, так и с требованиями квантовой теории.

В обоих случаях энтропия S имеет определенный предел при приближении T к нулю, но в случае, изображенном на фиг. 3, этот предел зависит от параметров системы, например от объема V , в то время как в другом случае, которому соответствует фиг. 4, предельное значение энтропии S не зависит от этих параметров. Третий закон термодинамики утверждает, что во всех случаях изменение энтропии происходит в соответствии с фиг. 4, т. е. при приближении температуры T к абсолютному нулю величина энтропии системы перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров.

Предельное значение энтропии само по себе не играет роли, хотя его часто ради удобства принимают равным нулю. Анализ,



Фиг. 3.



Фиг. 4.

проводимый с помощью статистической механики, показывает, что нет оснований для введения некоей „абсолютной энтропии“, хотя многие авторы, в частности Планк, пытались ввести ее.

4.2. Обсудим теперь две возможные формулировки третьего закона термодинамики и докажем их эквивалентность.

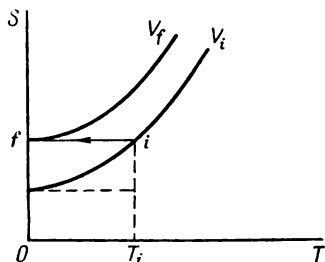
1. Предел изменения энтропии термодинамической системы в любом обратимом изотермическом процессе, совершаемом между двумя равновесными состояниями, равен нулю при стремлении температуры к абсолютному нулю.

2. При помощи произвольной конечной последовательности термодинамических процессов нельзя достичь температуры, равной абсолютному нулю.

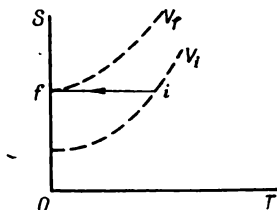
Первое из утверждений является просто строгой формулировкой предыдущих рассуждений. Второе утверждение, постулирующее невозможность достижения абсолютного нуля температуры, по форме похоже на первые два закона, которым также можно придать форму отрицательных утверждений. Докажем теперь эквива-

лентность обоих утверждений. Доказательство можно провести в аналитическом виде, но для большей наглядности дадим геометрическое доказательство, используя для этого фиг. 3 и 4. Покажем, что если первое утверждение неверно, то можно достичь абсолютный нуль температуры, и если второе утверждение неверно, то разность значений энтропии при абсолютном нуле должна быть отличной от нуля.

Предположим, что первое утверждение неверно, т. е. что фиг. 3 правильно описывает поведение некоторой системы при низкой температуре. Тогда можно достичь абсолютный нуль температуры, совершая обратимый адиабатический процесс из состояния i в состояние f , как показано на фиг. 5. Для этого необходимо только совершить адиабатическое расширение из начального



Ф и г. 5.



Ф и г. 6.

состояния i в конечное состояние f , если параметром системы является объем V , как в нашем примере. Заметим, что температура начального состояния должна быть такой, чтобы выполнялось соотношение

$$S(V_i, T_i) - S(V_i, 0) = S(V_f, 0) - S(V_i, 0), \quad (38)$$

т. е. чтобы

$$\int_0^{T_i} \frac{C_{V=V_i}}{T} dT = S(V_f, 0) - S(V_i, 0). \quad (39)$$

Это условие всегда может быть соблюдено для любых V_i и V_f , если правая часть уравнения отлична от нуля. (Если правая часть отрицательна, то можно просто поменять ролями начальное и конечное значения объема или некоторого другого внешнего параметра системы.)

Рассмотрим теперь вторую часть доказательства. Предполагая, что абсолютный нуль температуры можно достичь, покажем, что разность значений энтропии для различных значений параметров будет отлична от нуля. Последнее видно из фиг. 6. Если описан-

ный процесс возможен, то при абсолютном нуле энтропия системы, имеющей объем V_i , должна отличаться от ее значения для системы, имеющей объем V_f , поскольку энтропия является монотонно возрастающей функцией от температуры при постоянном объеме системы, в силу того что $(\partial S/\partial T)_V = C_V/T$. (Заметим, что везде при доказательстве неявно подразумевалось, что удельная теплоемкость уменьшается достаточно быстро при стремлении T к нулю, так что энтропия S не становится бесконечной величиной.)

4.3. Рассмотрим кратко некоторые следствия третьего закона. Из него непосредственно следует, что все производные типа $(\partial S/\partial x)_T$ должны приближаться к нулю при стремлении T к абсолютному нулю. Поскольку каждая такая производная является смешанной производной второго порядка от какого-либо термодинамического потенциала, то, меняя порядок дифференцирования, мы определим поведение целого ряда термодинамических величин, поддающихся непосредственному измерению. Таким образом можно найти температурную зависимость изобарического коэффициента теплового расширения $V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$, температурного коэффициента поверхностного натяжения $(\partial \sigma/\partial T)_A$, где σ — поверхностное натяжение и A — площадь поверхности, температурного коэффициента намагниченности $(\partial M/\partial T)_H$, где M — намагниченность и H — магнитное поле, и т. д. Оказалось, что все перечисленные величины должны обращаться в нуль при абсолютном нуле температуры. Все эти выводы были подтверждены экспериментально.

Другое следствие обращения в нуль величины ΔS состоит в том, что угол наклона кривой равновесия двух фаз при достаточно низких температурах должен обращаться в нуль. Это непосредственно следует из уравнения Клапейрона, которое выражает угол наклона кривой равновесия фаз, равный производной dP/dT , в виде $\Delta S/\Delta V$, где ΔS и ΔV — разность удельной энтропии (на единицу массы) и удельного объема для двух фаз¹⁾. Это обстоятельство нашло интересное применение при вычислении кривой равновесия графит — алмаз [10], которую необходимо знать для искусственного производства алмазов из графита. Используя третий закон термодинамики, кривую равновесия удастся определить посредством измерения теплоты горения, удельной теплоемкости и удельного объема двух фаз. Хотя эксперименты по получению алмазов производятся при температурах в несколько тысяч градусов по шкале Кельвина, третий закон все же играет здесь большую роль!

¹⁾ Когда Кеезом впервые получил гелий в твердой фазе, было найдено, что при низких температурах равновесное давление системы твердая фаза — жидкость не зависит от температуры. Эренфест отметил, что это явление представляет собой одну из простейших возможных иллюстраций справедливости третьего закона.

4.4. В заключение этого обзора, посвященного третьему закону термодинамики, я хотел бы коснуться еще двух вопросов. Первый из них относится к существованию кажущихся противоречий с третьим законом. Вследствие этого справедливость третьего закона одно время подвергалась сомнению. Большое значение для выяснения этого вопроса имели работы Симона и других, которые дали правильную основу для толкования третьего закона.

После тщательного анализа обнаружилось, что эти кажущиеся противоречия вызваны во всех случаях „замороженными“ метастабильными состояниями. Например, окись углерода СО, по-видимому, имеет остаточную энтропию при абсолютном нуле, которая связана с существованием небольшого электрического дипольного момента у молекулы СО. Разность энергий, обусловленная наличием двух противоположных ориентаций момента, обычно совершенно незначительна по сравнению с величиной kT . Однако это несправедливо в области очень низких температур, когда время релаксации для процесса переориентации настолько велико, что система не может прийти в равновесное состояние. Величина остаточной энтропии, вычисленной в этом случае, равна $k' \ln 2$ на 1 моль, что находится в грубом соответствии с излишком энтропии, определенной по экспериментальным данным. Другим, еще более интересным примером являются стеклообразные вещества [17]. В результате выполненных Симоном исследований глицерина было установлено, что в этом случае мы имеем дело с „замерзанием“ системы в неупорядоченном, неравновесном состоянии. Когда измерения были проведены с большими промежутками времени, порядка нескольких дней или недель, так, чтобы система могла перейти в равновесное (метастабильное) состояние, то оказалось, что разность энтропий переохлажденной жидкости и кристалла должна исчезать при абсолютном нуле. „Стеклообразная фаза“ имеет остаточную энтропию, потому что время релаксации для достижения внутреннего равновесия слишком велико. Подводя итог, можно сказать, что третий закон является законом термодинамики и исключения из него возникают лишь в тех случаях, когда не выполняются условия применимости термодинамики, в частности, когда в системе отсутствует внутреннее равновесие.

Наконец, нужно отметить следующее обстоятельство. Согласно третьему закону, разность энтропий исчезает при абсолютном нуле; тогда при приближении T к нулю все системы должны тем или иным образом приходить в упорядоченное состояние. Это явно следует из статистической интерпретации энтропии, предложенной Больцманом. При рассмотрении хода упорядочения в системе часто возникают очень интересные проблемы. Так, существуют две квантовые жидкости He^4 и He^3 , у которых жидкая фаза сохраняется вплоть до абсолютного нуля. Энтропия такой жидкости не

может превышать энтропию полностью упорядоченного кристалла при абсолютном нуле. Особый интерес представляет He^3 [18, 19], поскольку существует область температур примерно ниже $0,3^\circ\text{K}$, в которой жидкость He^3 имеет *меньшую* энтропию, чем кристалл He^3 . Это получается вследствие того, что упорядочение ядерных магнитных моментов может происходить в жидкости при более высокой температуре, чем в твердом теле. Указанный эффект впервые был предсказан Померанчуком и подтвержден выполненными в университете штата Огайо экспериментами по измерению минимума на кривой равновесия фаз. Результаты этих измерений находятся в достаточно хорошем согласии с теорией, детально разработанной Бернардесом и Примаковым [20].

В заключение укажем, что эта проблема еще разрабатывается.

Приложение

Статистическая механика и третий закон термодинамики

1. В отличие от второго закона термодинамики, статистическое обоснование которого обсуждалось многократно со времен Больцмана, соответствующему обоснованию третьего закона посвящено значительно меньшее число работ. При этом обычный способ рассуждений состоит в следующем [21]. Рассматривается статистическая сумма Z для макроскопической системы, которая определяет все равновесные термодинамические свойства системы. Статистическую сумму можно записать в следующем виде:

$$Z = g_0 + g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + g_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \dots, \quad (40)$$

где E_i — энергетические уровни всей системы, а g_i — вырождение соответствующего уровня. Для удобства энергию основного уровня считают равной нулю. Энтропия системы определяется с помощью уравнения

$$S = k \ln Z + kT \frac{\partial (\ln Z)}{\partial T}. \quad (41)$$

Обычно для исследования поведения энтропии S при стремлении температуры T к абсолютному нулю рассматривают температуры значительно более низкие, чем T_1 , где T_1 определяется из условия

$$T_1 = \frac{E_1}{k}, \quad (42)$$

Для температур, гораздо меньших T_1 , вероятность найти систему в возбужденном состоянии пренебрежимо мала; поэтому можно написать

$$S = k \ln g_0 \quad (T \ll T_1). \quad (43)$$

Рассматриваемая система удовлетворяет третьему закону, если величина S не зависит от параметров системы, например от ее объема, поскольку в этом случае энтропия системы не изменяется при температурах, много меньших T_1 .

Согласно этим рассуждениям, проблема статистического обоснования третьего закона сводится к проблеме вырождения основного состояния макроскопических систем.

2. Хотя изложенный метод рассмотрения проблемы на первый взгляд кажется безупречным, существуют некоторые веские доводы, показывающие, что такое рассмотрение может привести к заблуждению и что оно некорректно ¹⁾. Обсудим эти доводы.

Во-первых, почему обычное рассмотрение может привести к заблуждению? Это связано с использованием предположения о том, что область применимости третьего закона определяется неравенством $T \ll T_1$, где T_1 дается условием (42). Но эти температуры могут лежать значительно ниже той области температур, в которой экспериментально обнаруживается выполнение третьего закона. Рассмотрим для примера модель кристалла по Дебаю. Тогда низшее возбужденное состояние определяется из условия, что существует один квант возбуждения с максимально возможной длиной волны. Поскольку максимально возможная длина волны имеет величину порядка a (a — линейный размер кристалла), легко найти, что

$$T_1 \sim \frac{hc}{ka} \sim \frac{hc}{kV^{1/3}}, \quad (44)$$

где c — скорость звука в кристалле и V — его объем. Для кристалла в форме куба со стороной в 1 см при средней скорости $c = 5 \cdot 10^5$ см/сек получим, что $T_1 \approx 10^{-50}$ К. Вместе с тем как из эксперимента, так и из теории Дебая известно, что теплоемкость кристалла мала при температурах, меньших температуры Дебая Θ , где Θ определяется соотношением

$$\Theta \sim \frac{hc}{kd} \sim \frac{hc}{kV^{1/3}} N^{1/3} \sim N^{1/3} T_1. \quad (45)$$

В этом соотношении d — постоянная решетки кристалла и N — число атомов в кристалле. В рассматриваемом случае $N^{1/3}$ имеет величину порядка 10^7 (если мы исходим из разумной плотности вещества в кристалле).

¹⁾ Эта точка зрения принадлежит проф. Казимиру (не опубликовано). Мне хотелось бы поблагодарить проф. Казимира за очень ценное обсуждение третьего закона, которое послужило стимулом и для нашей работы (см. также [22]).

Мы приходим к выводу, что соотношение (44) дает заниженное (примерно в 10^5 раз) значение температуры T_1 , при которой начинает сказываться действие третьего закона. (Поскольку теплоемкость пропорциональна коэффициенту теплового расширения, уменьшение величины C_V также является признаком того, что энтропия перестает зависеть от параметров системы, т. е. от объема V и давления P .)

Это небольшое вычисление, проведенное для кристалла, легко повторить и для других систем, например газа. При этом получается тот же результат: T_1 оказывается значительно меньше той температуры, при которой проявляется третий закон.

Почему же обычные рассуждения являются некорректными [23, 24]? Чтобы ответить на этот вопрос, вспомним выражение для относительной флуктуации энергии в системе. Определим η^2 — среднеквадратичное отклонение энергии E от среднего значения U как

$$\eta^2 = \frac{(\Delta E)^2}{U^2},$$

где $\Delta E = E - U$. Тогда, согласно статистической механике, получаем следующее выражение:

$$\eta^2 = \frac{kT^2 C_V}{U^2}; \quad (46)$$

здесь C_V — теплоемкость системы при постоянном объеме. Величина η^2 обычно мала, порядка N^{-1} , как видно из рассмотрения, например, дебаевской модели кристалла. Если же воспользоваться уравнением для дебаевской модели в области низких температур, то получим

$$\eta^2 \sim \frac{(kT^2)(Nk)(T/\theta)^3}{[NkT(T/\theta)^3]^2} \sim N^{-1} \left(\frac{\theta}{T} \right)^3. \quad (47)$$

При температурах T порядка T_1 или ниже η^2 становится величиной порядка единицы. Другими словами, в области температур $T \leq T_1$, где T_1 дается условием (44) или условием (42), относительные флуктуации энергии системы имеют значительную величину. Это просто означает, что в указанной области температур такую систему нельзя описывать с помощью законов термодинамики: средние величины параметров системы не дают достаточной информации для описания поведения системы. Приведенные соображения имеют совершенно общий характер, так как, по определению, при температурах ниже T_1 в системе имеются лишь g_0 доступных состояний, и ее энтропия равна $k \ln g_0$. Таким образом, как отметил Планк, мы как бы имеем дело с системой всего с несколькими степенями свободы.

3. Рассмотрим теперь, какие методы можно использовать для статистического обоснования третьего закона, поскольку метод, развитый в п. 1, оказался неприменимым. Если мы по-прежнему стремимся остаться в рамках собственно термодинамики, где флуктуации пренебрежимо малы, то статистическую сумму Z можно заменить интегралом

$$Z = \int_0^{\infty} \rho(E, V) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE. \quad (48)$$

Функция $\rho(E, V)$ есть плотность состояний в рассматриваемой системе, так что $\rho(E, V) dE$ есть число состояний в интервале энергий от E до $E + dE$. Было отмечено, что эта функция зависит от параметров системы, например объема. Она описывает структуру энергетического спектра системы в той мере, в какой это необходимо в термодинамике. Следует теперь установить, какими свойствами должна обладать функция $\rho(E, V)$, чтобы выполнялся третий закон термодинамики.

Этот вопрос, впервые поставленный в такой форме Казимиром, изучали Гласс и автор [26]. Хотя не удалось дать на него полный ответ, все же получен ряд результатов, которые будут здесь изложены. Прежде всего, как легко установить, необходимое и достаточное условие того, чтобы энтропия S содержала *аддитивный член* типа $S_0(V)$, состоит в том, что функция ρ должна содержать *множитель* вида $\rho_0(V)$. Другими словами, если ρ не содержит множителя, являющегося функцией только объема V , а не энергии, то энтропия S не будет содержать аддитивного члена $S_0(V)$ и остаточная энтропия будет стремиться к нулю, когда T стремится к нулю и теплоемкость C_V достаточно быстро уменьшается.

Некоторые дальнейшие результаты можно получить, рассматривая с этой точки зрения известные соотношения для идеального газа. Если не налагать ограничений на симметрию волновой функции для газа, то энтропия газа запишется в виде

$$S = Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln T + \text{const.} \quad (49)$$

Такое выражение для энтропии противоречит третьему закону в двух отношениях: во-первых, удельная теплоемкость не обращается в нуль при низких температурах; во-вторых, S зависит от объема V при низких температурах. Нетрудно увидеть, что эти два противоречия с третьим законом имеют независимое происхождение. Так, статистическая сумма, из которой вычисляется энтропия S , дается выражением

$$Z = \frac{z^N}{N!}, \quad (50)$$

где одночастичная статистическая сумма z определяется следующим образом:

$$z = \int_0^{\infty} \varphi(\epsilon, V) \exp\left[-\frac{\epsilon}{kT}\right] d\epsilon. \quad (51)$$

В последнем выражении плотность одночастичных уровней дается соотношением

$$\varphi(\epsilon, V) = CV\epsilon^{1/2}, \quad (52)$$

где C — постоянная. Очевидно, что множитель $\epsilon^{1/2}$ можно было бы заменить какой-либо другой функцией от энергии ϵ с тем, чтобы получить систему, у которой теплоемкость меняется должным образом [например, заменить $\epsilon^{1/2}$ на $\exp(\epsilon^{1/2})$]. Но пока плотность φ пропорциональна объему V (или функции от V) и пока Z описывается выражением (50), энтропия будет содержать аддитивный член, зависящий только от V , и поэтому будет противоречить третьему закону.

Нарушение третьего закона не следует приписывать использованию непрерывного распределения $\varphi(\epsilon, V)$. Так, в теории идеальных газов Бозе — Эйнштейна или Ферми — Дирака та же самая функция $\varphi(\epsilon, V)$ используется для описания плотности одночастичных уровней, но вследствие наложения ограничений на симметрию полной волновой функции газа уравнение (50) перестает быть справедливым, и плотность состояний $\rho(E, V)$ для всего газа в целом существенным образом изменяется. В обоих случаях ρ не содержит множителя, являющегося только функцией от объема V , и третий закон выполняется. Значение температуры, ниже которой проявляется действие третьего закона, определяется температурой вырождения T_c :

$$T_c \sim \frac{N^{2/3} h^2}{mkV^{2/3}} \sim N^{2/3} T_1, \quad (53)$$

откуда видно, что T_c в $N^{2/3}$ раз больше температуры T_1 , определяемой первым возбужденным уровнем системы.

Можно несколько обобщить приведенные соображения и показать, что в общем случае для систем Бозе — Эйнштейна или Ферми — Дирака, определяемых статистическим интегралом

$$\ln Z = \pm \int_0^{\infty} \ln \left[1 \pm \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \right] g(\epsilon, V) d\epsilon, \quad (54)$$

третий закон выполняется по существу при любом выборе функции $g(\epsilon, V)$. Заметим, что функция $g(\epsilon, V)$ по типу похожа на спектральную плотность для осцилляторов Бозе или Ферми, но ее

не следует путать с функциями $\rho(E, V)$ и $\varphi(\epsilon, V)$, введенными ранее.

4. Наше последнее замечание относится к рассмотренной нами теоретической модели [25—27]. В некотором смысле эта модель соответствует физической реальности, но для нее также нарушается третий закон. Речь идет о двумерном ферромагнетике, который изучался с помощью теории спиновых волн. Изложим непосредственно результаты работы, опустив детали вычислений. Двумерный ферромагнетик в отсутствие внешнего магнитного поля имеет¹ спонтанную намагниченность M , которая определяется выражением

$$M = M_0(1 - aT), \quad (55)$$

где a и M_0 — постоянные, причем M_0 — намагниченность насыщения при абсолютном нуле температуры. Мы видим, что

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H=0} = -aM_0 = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \neq 0. \quad (56)$$

Для этой системы производная от намагниченности по температуре не исчезает, когда T стремится к нулю. (Для трехмерного случая $M = M_0(1 - a'T^{3/2})$ и третий закон выполняется.) Для всех ненулевых значений H производная $(\partial M/\partial T)_H$ обращается в нуль при низких температурах, и для *всех* значений H энтропия S стремится к нулю. Мы видим, что здесь третий закон нарушается в том смысле, что для одного частного случая, а именно — когда внешнее магнитное поле H равно нулю, — угол наклона кривой зависимости намагниченности от температуры не обращается в нуль при абсолютном нуле¹).

Итак, хотя для описанной модели и нарушается одно из следствий третьего закона, все же это нарушение нельзя считать серьезным, поскольку отсюда отнюдь не следует, что эту систему можно использовать для достижения абсолютного нуля. Действительно, кривая зависимости энтропии от температуры имеет вид, соответствующий фиг. 4.

В заключение отметим, что вопрос об удовлетворительном статистическом обосновании третьего закона термодинамики до сих пор остается открытым.

¹) Так же как и в других рассмотренных случаях, этот результат получен из уравнения для статистической суммы, которая выражается в виде интеграла такого же типа, как в уравнении (54). Использование дискретной статистической суммы привело бы, конечно, к тому, что производная $(\partial M/\partial T)_{H=0}$ обращалась бы в нуль при низких температурах, но ввиду приведенных выше соображений этим выходом из затруднения нельзя воспользоваться.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zemansky M. W., Heat and Thermodynamics, New York, 1957.
2. Gibbs J. W., Collected Works, v. I, New York, 1948. (Имеется перевод: Дж. Гиббс, Термодинамические работы, М. — Л., 1950.)
3. Guggenheim E. A., Thermodynamics, Amsterdam, 1949.
4. Callen H. B., Thermodynamics, New York, 1960.
5. Ehrenfest-Afanassjew a T., Zs. f. Phys., **33**, 933; **34**, 638 (1925).
6. Ehrenfest-Afanassjew a T., Die Grundlagen der Thermodynamik, Leiden, 1956.
7. Carathéodory C., Math. Ann., **67**, 355 (1909).
8. Carathéodory C., Berl. Ber. (1925), S. 39.
9. Chandrasekhar S., An Introduction to the Study of Stellar Structure, Chicago, 1939. (Имеется перевод: С. Чандрасекар, Введение в учение о строении звезд, ИЛ, 1950.)
10. Wilson A. H., Thermodynamics and Statistical Mechanics, Cambridge, 1957.
11. Born M., Phys. Zs., **22**, 218, 249, 282 (1921).
12. Born M., Natural Philosophy of Cause and Chance, Oxford, 1949.
13. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, М. — Л., 1951.
14. Simon F., Erg. Exakt. Naturw., **9**, 222 (1930).
15. Simon F., Four Lectures on Low Temperature Physics, London, 1952.
16. Guthrie G. L., в книге Yearbook of the Physical Society, London, 1956.
17. Jones G. O., Simon F., Endeavour, **8**, 32 (1949).
18. Померанчук И., ЖЭТФ, **20**, 919 (1950).
19. Baum J. L., Brewer D. F., Daunt J. G., Edwards D. O., Phys. Rev. Lett., **3**, 127 (1959).
20. Bernardes N., Primakoff H., Phys. Rev. Lett., **2**, 290; **3**, 144 (1959).
21. Simon F., Zs. f. Naturf., **6**, 397 (1951).
22. Van Kampen N. G., Fortschr. Phys., **4**, 425 (1956).
23. Planck M., Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 4. Aufl., Leipzig, 1921. (Имеется перевод: М. Планк, Теория теплоты, М. — Л., 1935).
24. Simon F., в книге Temperature: Its Measurement and Control, New York, 1955. (Имеется перевод: Температура, ее измерение и контроль, ИЛ, 1958.)
25. Klein M. J., Smith R. S., Phys. Rev., **81**, 318 (1951).
26. Glass S. J., Klein M. J., Phys. Rev., **109**, 288 (1958).
27. Mannaril, Progr. Theor. Phys., **19**, 201 (1958).

Теория флуктуаций

А. МЮНСТЕР*

Общее введение

Основная задача статистической механики состоит в обосновании и выводе законов термодинамики, а также в вычислении термодинамических функций для данных молекулярных моделей. При этом мы имеем дело со средними или наиболее вероятными значениями рассматриваемых величин. Однако с формальной точки зрения применение статистических методов требует исследования также и возможных отклонений от средних величин, которые в физике называются флуктуациями. Оказывается, что эта область исследования, помимо ее чисто формального значения, представляет также и большой физический интерес. Действительно, глубокое понимание макроскопических свойств вещества невозможно без учета роли флуктуаций. Вместе с тем флуктуации лежат в основе многих наблюдаемых на опыте физических явлений, интересных с самых различных точек зрения.

Теорию флуктуаций можно рассматривать в различных аспектах, из которых особенное значение имеет выяснение связи с необратимыми процессами. Но не следует забывать, что флуктуации и связанные с ними физические явления должны исследоваться и в теории равновесных систем. Можно, пожалуй, сказать, что теория флуктуаций образует мост между теорией термодинамического равновесия и теорией необратимых процессов. В этих лекциях главное внимание мы уделяем флуктуациям в системах, находящихся в равновесных состояниях¹⁾. Связь с теорией необратимых процессов будет рассмотрена только поверхностно.

Все флуктуации можно разбить на три основных типа, в соответствии со свойствами и природой флуктуирующих величин:

1. флуктуации экстенсивных параметров системы (например, энергии, числа молекул);
2. флуктуации интенсивных параметров системы (например, давления);

* A. Münster (Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Paris).

¹⁾ В последнее время получила развитие теория неравновесных флуктуаций в различных системах, особенно в плазме (см. [85—88]).—Прим. ред.

3. флуктуации внутренних параметров системы:

а) параметров, характеризующих всю систему в целом (например, чисел заполнения одночастичных квантовых состояний, кинетической энергии, степени развития реакции);

б) локальных величин (например, локальной плотности, локальной намагниченности).

Флуктуации типа 1 имеют фундаментальное значение при обосновании и выводе термодинамических свойств системы; кроме того, эти флуктуации тесно связаны также с флуктуациями типа 3. Флуктуации типа 2 имеют в основном формальное значение и будут рассмотрены здесь сравнительно кратко. Флуктуации типа 3 соответствуют наблюдаемым на опыте флуктуационным явлениям, включая так называемые критические флуктуации, которые представляют особый интерес.

Наше изложение основывается на теории статистических ансамблей, развитой Гиббсом [1], и на ее квантостатистической формулировке. Более полное изложение основных концепций читатель может найти в соответствующей литературе [2—6].

§ 1. Флуктуации параметров системы

а. Обобщенный ансамбль. Как уже отмечалось во введении, при построении теории флуктуаций важно проводить различие между экстенсивными и интенсивными параметрами системы. Однако законы, которым подчиняются флуктуации, не зависят от специального выбора этих параметров. Удобно поэтому строить теорию в обобщенной формулировке, а не на основе какого-либо конкретного ансамбля. Дадим краткое описание этой формулировки.

Исходным пунктом является формальная аналогия между соотношениями

$$S = k \ln \Omega, \quad (1.1a)$$

$$-\frac{F}{T} = k \ln Q, \quad (1.1б)$$

$$\frac{PV}{T} = k \ln \Xi, \quad (1.1в)$$

связывающими функции Массье — Планка с соответствующими функциями состояний¹⁾ микроканонического (1.1a), канонического (1.1б) и большого канонического (1.1в) ансамблей. На основе этой

¹⁾ Автор называет функциями состояний (partition function) величины Ω , Q , Ξ , т. е. статистический вес для микроканонического ансамбля и статистические суммы для канонического и большого канонического ансамблей Гиббса. В русской литературе обычно избегают употребления термина „функции состояний“ в этом смысле, но мы оставили его в переводе, так как не существует эквивалентного русского термина, объединяющего величины Ω , Q и Ξ . — *Прим. ред.*

аналогии Гуггенгейм [7] построил функции состояний для полного набора функций Массье — Планка, который определяется формулой

$$\Phi_k = S - \sum_{i=1}^k X_i P_i; \quad (1.2)$$

здесь X_i — экстенсивные параметры; P_i — интенсивные параметры; k — число интенсивных параметров, являющихся независимыми переменными. Этот метод рассматривался рядом авторов [4, 5, 8—12] с различных точек зрения. В классическом предельном случае обобщенные функции состояний связаны друг с другом преобразованиями Лапласа. Это дает нам надлежащую математическую основу для построения общей теории. Однако возможность распространения указанного формализма на случай квантовой статистики на первый взгляд далеко не очевидна. Главная трудность возникает вследствие того, что квантовая статистика основана на применении квантовомеханических операторов. Ввиду этого переменные, характеризующие состояние, например, величины E , N_i , V с квантостатистической точки зрения имеют различную природу. Поэтому возникает сомнение в справедливости общей концепции экстенсивных параметров. Мы разберем этот вопрос подробнее. Чтобы сделать более ясными все рассуждения, обратимся сначала к выводу функции состояний для канонического ансамбля.

Рассмотрим квантовомеханическую систему с большим числом степеней свободы, которая характеризуется гамильтонианом H . Система предполагается изолированной в макроскопическом смысле. Это значит, что ее гамильтониан не зависит явно от времени, но система может находиться в состояниях, соответствующих собственным значениям невозмущенного гамильтониана, которые лежат в некотором интервале ΔE , определяемом точностью макроскопического измерения энергии. Назовем эту группу собственных значений гамильтониана энергетическим слоем $[\Delta E]_n$. Макроскопическое измерение энергии соответствует диагональной матрице, элементы которой для всех собственных функций равны некоторому промежуточному значению E_n . Точность определения такого макроскопического гамильтониана соответствует точности измерения энергии. Следуя Нейману [13] и ван Кампену [14], мы можем определить и другие макроскопические операторы, коммутирующие с макроскопическим гамильтонианом. Принимая, что существует полный набор¹⁾ таких операторов, мы разобьем энергетиче-

¹⁾ Это означает, что все медленно меняющиеся величины могут быть выражены как функции данного набора. Медленно меняющаяся величина определяется следующим образом: пусть ΔF — экспериментальная неопределенность величины F , а Δt — время, необходимое для ее измерения, тогда F — медленно меняющаяся величина, если $\Delta F \gg \dot{F} \Delta t$.

ский слой на M ячеек. Пусть Ω_n — число линейно независимых собственных функций внутри энергетического слоя, а ω_i — число состояний в i -й ячейке. Тогда имеем

$$\sum_{i=1}^M \omega_i = \Omega_n. \quad (1.3)$$

Для каждой ячейки можно определить ортонормированную систему функций при помощи унитарного преобразования

$$\begin{aligned} \psi_l &= \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^{\omega_i} U_{ij, l} \varphi_{ij}, \\ \varphi_{ij} &= \sum_l U_{n, ij}^{-1} \psi_l, \end{aligned} \quad (1.4)$$

где предполагается, что

$$U_{ij, l} = 0, \quad (1.5)$$

если ψ_l не принадлежит к слою $[\Delta E]_n$. Дальнейшее изложение будет основано на применении этих макроскопических операторов. Однако это не мешает нам использовать при конкретных вычислениях и микроскопические операторы, поскольку в случае очень больших систем различие в конечных результатах будет пренебрежимо малым.

Предположим, что собственные значения энергии E_n расположены в возрастающем порядке

$$E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_n. \quad (1.6)$$

В соответствии с этим, если n не очень мало, получаем

$$\Omega_n \leq \Omega_{n+1}. \quad (1.7)$$

Определим теперь функцию $\Omega^*(E)$ при помощи следующих условий:

$$\Omega^*(E) = 0 \quad \text{для } 0 \leq E < E_0, \quad \text{где } E_0 > 0, \quad (1.8a)$$

$$\Omega^*(E) = \sum_{v=0}^n \Omega_v \quad \text{для } E_n < E < E_{n+1}, \quad (1.8b)$$

$$\Omega^*(E_0) = \frac{1}{2} \Omega_0, \quad \Omega^*(E_n) = \sum_{v=0}^{n-1} \Omega_v + \frac{1}{2} \Omega_n. \quad (1.8в)$$

Из этого определения следует, что $\Omega^*(E)$ является положительной неубывающей функцией E с ограниченной вариацией в каждом замкнутом интервале (E_n, E_{n+1}) . Очевидно, что $\Omega^*(E)$ является ступенчатой функцией. С другой стороны, в нашем случае энергетический спектр является очень плотным. Поэтому, имея в виду

определение термодинамических величин, мы можем написать

$$\Omega_n = \Omega(E) \Delta E \quad (1.9)$$

и

$$\Omega^*(E) = \int_0^E \Omega(E) dE. \quad (1.10)$$

С математической точки зрения уравнения (1.9) и (1.10) являются приближенными, но их применение оправдывается свойствами термодинамических переменных. Эти переменные определяются в результате макроскопических измерений. Поэтому их значения не могут образовывать континуум, но в лучшем случае счетное множество. Рассматривая (при помощи предельного перехода) пространство состояний как континуум, мы осуществляем некоторую идеализацию, которая необходима для применимости методов математического анализа [15].

Используя определения (1.9) и (1.10), получаем соотношение

$$\ln \Omega^* - \ln \frac{E}{\Delta E} \leq \ln [\Omega(E) \Delta E] \leq \ln \Omega^*. \quad (1.11)$$

Поэтому

$$\ln \Omega^* \approx \ln [\Omega(E) \Delta E], \quad (1.12)$$

если $\ln(E/\Delta E) \ll \ln \Omega^*$. Другими словами, уравнение (1.12) справедливо в пределах точности макроскопического измерения энергии. В полуклассическом приближении Ω^* определяется выражением

$$\Omega^* = \frac{1}{h^n \prod N_i!} \int_0^E d\Omega, \quad (1.13)$$

где h — постоянная Планка, n — число степеней свободы, N_i — число молекул сорта i и $d\Omega$ — элемент объема в фазовом пространстве. Вводя функцию Гиббса Φ от энергии E

$$\exp[\Phi] = \frac{d\Omega^*}{dE}, \quad (1.14)$$

мы можем написать уравнение (1.13) в виде

$$\Omega^* = \int_0^E \exp[\Phi] dE. \quad (1.15)$$

Как было показано еще Гиббсом [1], имеем

$$\ln \Omega^* = \Phi \quad \text{при} \quad n \rightarrow \infty, \quad (1.16)$$

что аналогично уравнению (1.12). Не следует забывать, что уравнения (1.12) и (1.16), так же как и величины Ω_n и $\exp[\Phi]$, получены на основе совершенно различных подходов, в то время как между величинами Ω^* , определяемыми уравнениями (1.8) и (1.13), нет фундаментальных различий.

В статистической механике рассматриваемая система описывается микроканоническим ансамблем, оператор плотности которого в энергетическом представлении выражается следующим образом:

$$\rho_{nm} = \begin{cases} \Omega^{-1} \delta_{nm} & \text{при } E \leq E_n \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{вне этого слоя.} \end{cases} \quad (1.17)$$

Оператор плотности (или его классический аналог — плотность в фазовом пространстве) играет в статистической механике важнейшую роль. При помощи этой величины определяется статистический аналог энтропии

$$S = -k \operatorname{Sp}(\rho \ln \rho), \quad (1.18)$$

где k — постоянная Больцмана. В нашем случае при использовании уравнений (1.17) и (1.12) это дает

$$S = k \ln \Omega \approx k \ln \Omega^*. \quad (1.19)$$

На основе обычных рассуждений можно показать [6], что эта величина действительно обладает всеми свойствами термодинамической энтропии. Величина $(\partial \ln \Omega / \partial E)^{-1}$ является статистическим аналогом термодинамической температуры.

Подойдем теперь к вопросу с другой точки зрения и в качестве основной величины выберем $\Omega^*(E)$. Здесь мы не интересуемся статистическим рассмотрением механических состояний системы; наша цель — выяснить поведение макроскопических переменных. Это статистика совсем иного типа¹⁾, не использующая явно механических величин и понятий, хотя в специальных случаях мы можем представить ее и в такой более привычной форме. Основная проблема состоит в следующем: если производится измерение температуры, то физические условия, необходимые для реализации микроканонического ансамбля, не сохраняются вследствие обмена энергией между системой и термометром. Возникает вопрос: как правильно описывать систему в том случае, когда температура вводится в качестве независимой переменной? Мы постулируем, что в указанных условиях система описывается образом функции $\Omega^*(E)$ при преобразовании Лапласа — Стильтьеса²⁾.

¹⁾ Я признателен проф. Л. Тисса за обсуждение этого вопроса.

²⁾ Применение интегралов Стильтьеса для исследования этого вопроса предложил Сак [11].

Таким образом, мы можем написать

$$Q(\beta) = \int_0^{\infty} \exp[-\beta E] d_E[\Omega^*(E)]. \quad (1.20)$$

Существование интеграла Стильтьеса гарантируется определением (1.8). Сак [11] считает более удобным использовать двустороннее преобразование Лапласа. Это, по-видимому, является излишним усложнением, так как нужно предположить существование нижнего уровня энергии на основе соображений сходимости. Поэтому с помощью имеющейся в нашем распоряжении аддитивной постоянной мы всегда можем добиться того, чтобы энергия была неотрицательной.

Из известных теорем, касающихся преобразования Лапласа, непосредственно вытекают следующие свойства функции $Q(\beta)$:

а) граница области сходимости интеграла Стильтьеса (1.20) дается выражением

$$\sigma_c = \overline{\lim}_{E \rightarrow \infty} \frac{\ln |\Omega^*(E)|}{E} \quad (1.21)$$

при условии, что предел существует и не равен нулю;

б) на полуплоскости сходимости $[\operatorname{Re} \beta > \sigma_c]$ величина $Q(\beta)$ является регулярной функцией, т. е. обладает производными всех порядков;

в) $Q(\beta)$ является положительной и монотонно убывающей функцией β ;

г) $Q(\beta) \rightarrow \infty$ при $\beta \rightarrow 0$;

д) $d^2 \ln Q(\beta)/d\beta^2 > 0$.

Из свойства „д“ следует, что

е) уравнение

$$-\frac{Q'(\beta)}{Q(\beta)} = a \quad (1.22)$$

имеет единственное положительное решение для любого $a > 0$;

ж) для $c > 0$ и $c > \sigma_c$

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{Q(\beta)}{\beta} \exp[\beta E] d\beta = \Omega^*(E). \quad (1.23)$$

Производя интегрирование по частям, мы можем написать уравнение (1.20) в виде

$$Q(\beta) = \beta \int_0^{\infty} \exp[-\beta E] \Omega^*(E) dE. \quad (1.23a)$$

На основании известной теоремы о ряде Дирихле получаем

$$Q(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \Omega_n \exp[-\beta E_n], \quad (1.24)$$

где мы использовали определение (1.8). Поскольку E_n представляют собой собственные значения гамильтониана, уравнение (1.24) можно также записать в форме

$$Q(\beta) = \text{Sp} \exp[-\beta H], \quad (1.25)$$

что является наиболее общим выражением для канонической функции состояния в квантовой статистической механике. Нетрудно убедиться в справедливости соотношения

$$\beta = (kT)^{-1}. \quad (1.26)$$

В квазиклассическом приближении уравнение (1.20) при помощи соотношений (1.13)—(1.15) можно представить в виде

$$Q(\beta) = \int_0^{\infty} \exp[-\beta E] \exp[\Phi] dE. \quad (1.27)$$

Таким образом, в квазиклассическом приближении функция состояния выражается обычным преобразованием Лапласа функции $\exp[\Phi]$, представляющей собой микроканоническую функцию состояния.

Эти результаты легко обобщить на случай полного набора $r+1$ экстенсивных параметров X_i ¹⁾. Для удобства будем считать, что эти параметры расположены по порядку, причем отождествим X_1 с энергией системы E . Определим тогда функцию

$$\Omega^* = \Omega^*(X_1, \dots, X_r, \dots, X_{r+1}) \quad (1.28)$$

при помощи следующих условий:

а) Ω^* полностью определяется указанными параметрами и не зависит от каких-либо иных параметров, не являющихся функциями X_i .

б) Если r параметров, скажем, $X_1, \dots, X_{j-1}, X_{j+1}, \dots, X_{r+1}$ фиксированы, то для каждого j величина Ω^* есть положительная неубывающая функция X_j с ограниченной вариацией в любом конечном интервале (X'_j, X''_j) . Эта функция может быть непрерывной, кусочно непрерывной или ступенчатой, согласно определению (1.8).

в) Ω^* есть общая совместная функция распределения (cumulative distribution) по отношению ко всем X_i .

¹⁾ Параметры X_i и P_i называются сопряженными.

Нетрудно видеть, что условие „а“ является по существу определением набора X_i , или, иными словами, выбранной модели; справедливость условия „б“ нетрудно доказать для простых систем. Это условие можно рассматривать как физически очевидное, однако общего доказательства на основе излагаемого формализма пока еще не было дано. В квазиклассическом приближении имеем

$$\exp [\Phi] = \frac{\partial^{r+1} \Omega}{\partial X_1 \dots \partial X_{r+1}}. \quad (1.29)$$

Используя сглаженную функцию [по аналогии с (1.10)], мы можем определить интенсивные параметры при помощи соотношения

$$P_i = \frac{\partial \ln \Omega^*}{\partial X_i}. \quad (1.30)$$

Необходимо отметить, что это определение является в некотором смысле только предварительным. При измерении параметра P_i система должна быть открытой по отношению к параметру X_i . При математическом описании этой ситуации приходится переопределить параметр P_i , который теперь уже является независимой переменной. Постулируем, что система, открытая по отношению к k экстенсивным параметрам, правильно описывается k -мерным образом Лапласа — Стильтьеса функции Ω^* . Следовательно, обобщенная функция состояний для k интенсивных параметров дается выражением

$$\begin{aligned} \Xi_k &\equiv \exp [\Phi_k] = \\ &= \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \exp \left[- \sum_{i=1}^k P_i X_i \right] d_1, \dots, d_k [\Omega^*(X_1, \dots, X_{r+1})]. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Ради простоты обсудим только случай одной переменной, т. е. рассмотрим выражение

$$\Xi \equiv \exp [\Phi_k] = \int_0^\infty \exp [-P_k X_k] d_k(\exp [\Phi_{k-1}]), \quad (1.32)$$

которое получается из (1.31) в результате последовательных интегрирований (теорема Фубини). Необходимо различать два случая:

а) Наблюдаемая величина X_k может быть представлена квантовомеханическим оператором, обладающим дискретным спектром собственных значений. Тогда $\Omega^*(X_k)$ и, следовательно, $\exp [\Phi_{k-1}](X_k)$ обладают свойствами (1.8). Детальное рассмотрение этого случая уже было проведено выше. Основной вывод состоит в том, что при этих условиях функцию состояний можно записать в виде следа некоторого оператора и поэтому при ее вычислении можно

использовать квантовомеханические методы. Это, очевидно, справедливо в отношении энергии (каноническая функция состояний, т. е. статистическая сумма для канонического ансамбля). Используя метод вторичного квантования, можно выразить число частиц N_i через собственные значения операторов Иордана — Клейна и Иордана — Вигнера [2]. Это может представить интерес в ряде случаев¹⁾. В большинстве приложений N_i можно рассматривать как классические макроскопические переменные. Хотя \mathcal{Q}^* и $\exp[\Phi_{k-1}]$ по необходимости являются ступенчатыми возрастающими функциями чисел частиц N_i , это обстоятельство обычно можно полностью игнорировать. Использование сумм или интегралов возможно с равным успехом, и выбор между ними зависит исключительно от соображений удобства.

б) Существуют наблюдаемые величины, которые в квантовой механике не представляются операторами. В частности, это относится к объему, который входит только в граничные условия. В отношении определения так называемого „ансамбля с давлением“ (открытого по отношению к объему) было предложено [9,11] рассматривать систему вместе с сосудом (с перемещающимися стенками) как квантовомеханическую систему. Это выглядит довольно искусственным и, с нашей точки зрения, ненужным усложнением. Поскольку механические понятия и концепции явно не входят в наш формализм, объем V можно рассматривать как макроскопический внешний параметр, независимо от того, на основе какой статистики, классической или квантовой, определяется функция \mathcal{Q}^* . Из (1.32) получаем

$$\Xi(T, P, N) = \int_0^\infty \exp\left[-\frac{PV}{kT}\right] dV \left(\sum_n \mathcal{Q}_n \exp\left[-\frac{E_n}{kT}\right] \right), \quad (1.33)$$

что согласуется с формулой, данной Саком [11]. Выражение (1.33) можно записать так:

$$\Xi(T, P, N) = \frac{P}{kT} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{PV}{kT}\right] Q_V dV, \quad (1.34)$$

где Q_V обозначает каноническую функцию состояния, определенную по отношению к V . Вводя обычную (дифференциальную) функцию состояния Q , в конечном счете получаем (поскольку Q_V является непрерывной и дифференцируемой по V функцией):

$$\Xi(T, P, N) = \int_0^\infty \exp\left[-\frac{PV}{kT}\right] Q dV. \quad (1.35)$$

¹⁾ В особенности, если происходит образование и поглощение частиц.

В квазиклассическом приближении выражение (1.31) записывается следующим образом:

$$\Xi_k \equiv \exp[\Phi_k] = \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \exp \left[- \sum_{i=1}^k P_i X_i \right] \exp[\Phi] \prod_{i=1}^k dX_i, \quad (1.36)$$

где Φ определяется уравнением (1.29). Согласно уравнению (1.36), функция состояния в квазиклассическом приближении выражается с помощью преобразования Лапласа функции $\exp[\Phi]$. Это представление является основой теории Мюнстера [5, 6, 8]. Для ансамбля с давлением имеем в этом случае

$$\Xi(T, P, N) = \int \int \exp \left[- \frac{E + PV}{kT} \right] \exp[\Phi] dE dV. \quad (1.37)$$

Свойства обобщенной функции состояния по существу совпадают с описанными выше свойствами канонической функции состояния. Поэтому отметим только то обстоятельство, что $\Xi(P_i)$ всегда (на полуплоскости сходимости) является регулярной, положительной, монотонно убывающей функцией P_i . Всегда имеем

$$\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial P_i^2} > 0. \quad (1.38)$$

Сделаем теперь несколько заключительных замечаний.

а) Как показал Пригожин [16], интеграл Лапласа (1.36) расходится для $k = r + 1$. Это вполне понятно, так как по крайней мере один экстенсивный параметр необходим для определения системы. Тем не менее функция состояния для $k = r + 1$ обладает интересными свойствами и может оказаться полезной для исследования. Детальное рассмотрение этого вопроса читатель найдет в статье Сака [11].

б) Общий для всех параметров X_i (кумулятивный) фазовый объем, очевидно, не имеет интуитивного физического смысла „дистрибутивного“ фазового объема Ω_n или функции Гиббса от энергии. Квазиклассическое приближение может быть основано исключительно на использовании функции Гиббса от энергии. Только в квантовой статистике требуется введение общего фазового объема, причем лишь до тех пор, пока мы имеем дело с переменными, соответствующими дискретному спектру собственных значений квантовомеханических операторов. Причина этого пока еще не вполне ясна. Мы предполагаем наличие кумулятивных свойств (1.28) фазового объема Ω^* ради симметричности теории.

в) В ряде случаев важную роль играет размерность обобщенной функции состояний. Постулируется, что любая функция состоя-

ний должна быть безразмерной. Из предыдущего обсуждения следует, что свойство кумулятивности фазового объема (1.28) ведет к так называемому безразмерному преобразованию Лапласа. Тем не менее в уравнении (1.34) величина Q_V , а следовательно, и $E(T, P, N)$ имеют размерность объема. То же самое справедливо, если $E(T, P, N)$ определяется с помощью преобразования Лапласа функции Q [выражение (1.35)]. Таким образом, упомянутый выше постулат не может быть выполнен в самом общем случае. Вместе с тем, при определении термодинамических функций аргумент логарифма всегда можно сделать безразмерным, используя стандартный масштаб (ср. использование $\ln P$ и аналогичных величин в термодинамике и статистической механике).

г) Пока мы пользуемся теорией преобразований, порядок переменных не играет роли. Заметим, что описанный выше формализм включает некоторые ансамбли, соответствующие экспериментально не осуществимым физическим условиям (например, ансамбли, в которых E, P, N являются независимыми переменными). Это отмечали уже Гуггенгейм [7] и Мюнстер [5], причем очевидно, что никакого ограничения на справедливость теории это обстоятельство не накладывает¹⁾. Иначе обстоит дело, если нам необходимо вычислить термодинамические функции в явном виде. В этом случае мы сталкиваемся с чисто математической проблемой нахождения наиболее удобной производящей функции для фазового объема. Как известно, в этом отношении наиболее эффективным методом является метод большого канонического ансамбля Гиббса [1].

б. Флуктуации экстенсивных параметров. Если рассматриваемая система является открытой по отношению к некоторым параметрам X_i , то значения этих параметров флуктуируют около средних значений \bar{X}_i . Законы, описывающие эти флуктуации, нетрудно найти, исходя из выражения (1.31). Среднее значение случайной переменной $g(x)$ дается выражением

$$\bar{g} = \int_0^{\infty} g(x) d\varphi(x), \quad (1.39)$$

где $\varphi(x)$ обозначает функцию распределения случайной переменной x . Пусть $\varphi(x)$ определяется интегралом Стильтьеса

$$\varphi(x) = \int_0^x \psi(x) dF(x). \quad (1.40)$$

¹⁾ Это можно сравнить с известной ситуацией в термодинамике, где использование, скажем, S, μ_i, P как независимых переменных не отражает ни одного практически осуществимого физического состояния, хотя и соответствует вполне определенному термодинамическому потенциалу.

Из определения интеграла Стильтьеса следует, что интеграл (1.39) можно записать в виде

$$\bar{g} = \int_0^{\infty} g(x) \psi(x) dF(x). \quad (1.41)$$

В дальнейшем нам потребуется следующая теорема о преобразовании Лапласа: если

$$f(s) = \int_0^{\infty} \exp[-sx] dF(x), \quad (1.42)$$

то

$$\frac{d^n f(s)}{ds^n} = \int_0^{\infty} \exp[-sx] (-x)^n dF(x). \quad (1.43)$$

Используя (1.43), получаем из (1.31)

$$\begin{aligned} & (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial P_j^n} \exp[\Phi_k] = \\ & = \int_0^{\infty} \dots \int_0^{\infty} \exp \left[- \sum_{i=1}^k P_i X_i \right] X_j^n d_1, \dots, d_k [\mathfrak{Q}^*(X_1, \dots, X_{r+1})]. \end{aligned} \quad (1.44)$$

Полагая $n=1$ и учитывая (1.41), находим

$$\frac{\partial \Phi_k}{\partial P_j} = -\bar{X}_j. \quad (1.45)$$

Введем теперь центральные моменты порядка r с помощью соотношения

$$\overline{(\delta X_i)^r} = \overline{(X_i - \bar{X}_i)^r}. \quad (1.46)$$

Тогда уравнение (1.44) для $n=2$ дает

$$\overline{(\delta X_j)^2} = \frac{\partial^2 \Phi_k}{\partial P_j^2} = - \frac{\partial \bar{X}_j}{\partial P_j}. \quad (1.47)$$

Нетрудно распространить формулы на случай моментов более высокого порядка и случай нескольких переменных. Наиболее удобной при этом является рекуррентная формула, которую мы сейчас и получим.

Будем исходить из тождества .

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial P_r} \int \dots \int \prod_i (\delta X)^{r_i} \exp \left[- \sum_{i=1}^k P_i X_i \right] d_1, \dots, k [\Omega^*(X_1, \dots, X_{r+1})] = \\ = \int \dots \int \left\{ -X_j \prod_i (\delta X_i)^{r_i} - \sum_i \left[r_i (\delta X_i)^{r_i-1} \prod_m (\delta X_m)^{r_m} \frac{\partial \bar{X}_i}{\partial P_j} \right] \right\} \times \\ \times \exp \left[- \sum_{i=1}^k P_i X_i \right] d_1, \dots, k [\Omega^*(X_1, \dots, X_{r+1})]. \quad (1.48) \end{aligned}$$

Смешанный момент порядка n определяется соотношением

$$\langle \delta X_i \rangle_n = \overline{\prod_i (\delta X_i)^{r_i}} \quad \left(\sum_i r_i = n \right). \quad (1.49)$$

Используя (1.41), уравнение (1.48) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial P_j} (\langle \delta X_i \rangle_n \exp [\Phi_k]) = \\ = \left[-X_j \overline{\prod_i (\delta X_i)^{r_i}} - \sum_i \overline{r_i (\delta X_i)^{r_i-1} \prod_m (\delta X_m)^{r_m} \frac{\partial \bar{X}_i}{\partial P_j}} \right] \exp [\Phi_k]. \quad (1.50) \end{aligned}$$

Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial P_j} \langle \delta X_i \rangle_n - \langle \delta X_i \rangle_n \bar{X}_j = \\ = -X_j \overline{\prod_i (\delta X_i)^{r_i}} - \sum_i \overline{r_i (\delta X_i)^{r_i-1} \prod_m (\delta X_m)^{r_m} \frac{\partial \bar{X}_i}{\partial P_j}}, \quad (1.51) \end{aligned}$$

где использовано уравнение (1.45). Поскольку

$$\overline{X_j \prod_i (\delta X_i)^{r_i}} - \bar{X}_j \langle \delta X_i \rangle_n = \langle \delta X_i \rangle_{n+1}, \quad (1.52)$$

получаем в конце концов, что

$$\langle \delta X_i \rangle_{n+1} = - \frac{\partial}{\partial P_j} \langle \delta X_i \rangle_n - \sum_i r_i \langle \delta X_i \rangle_{n-1} \frac{\partial \bar{X}_i}{\partial P_j}, \quad (1.53)$$

где мы обозначили через $\langle \delta X_i \rangle_{n-1}$ все моменты, которые могут быть получены из $\langle \delta X_i \rangle_n$ заменой r_i на $r_i - 1$. Замечая, что $\langle \delta X_i \rangle_1 = 0$ и $\langle \delta X_i \rangle_0 = 1$, получаем, что уравнение (1.47) есть частный случай уравнения (1.53), когда $n = 1$.

В качестве примера рассмотрим флуктуации числа молекул сорта i в системе, представляемой большим каноническим ансам-

блем. Для этого случая уравнение (1.53) принимает вид

$$\overline{(N_i - \bar{N}_i)^{n+1}} = \Theta \frac{\partial}{\partial \mu_i} \overline{(N_i - \bar{N}_i)^n} + n(N_i - \bar{N}_i)^{n-1} \Theta \frac{\partial \bar{N}_i}{\partial \mu_i}. \quad (1.54)$$

Вводя оператор

$$\Delta_i = \Theta \frac{\partial}{\partial \mu_i}, \quad (1.55)$$

получаем непосредственно

$$\begin{aligned} \overline{(N_i - \bar{N}_i)^2} &= \Delta_i \bar{N}_i, \quad \overline{(N_i - \bar{N}_i)^3} = \Delta_i^2 \bar{N}_i, \\ \overline{(N_i - \bar{N}_i)^4} &= \Delta_i^3 \bar{N}_i + 3(\Delta_i N_i)^2 \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (1.56)$$

Вторые моменты имеют особенное значение, и мы изучим их более подробно. Из уравнения (1.53) получим

$$\overline{\delta X_i \delta X_j} = - \frac{\partial \bar{X}_i}{\partial P_j} \equiv B_{ij}. \quad (1.57)$$

Определяя обратную матрицу

$$\mathbf{A} = \mathbf{B}^{-1}, \quad (1.58)$$

имеем, согласно известным свойствам якобианов,

$$A_{ij} = - \frac{\partial P_j}{\partial \bar{X}_i}. \quad (1.59)$$

Вместе с тем

$$B = \frac{\hat{\mathbf{A}}}{|\mathbf{A}|}, \quad (1.60)$$

где $\hat{\mathbf{A}}$ обозначает (согласно математической терминологии) матрицу, присоединенную матрице \mathbf{A} [см. (1.62)]. Следовательно, если

$$|\mathbf{A}| \neq 0, \quad (1.61)$$

то уравнение (1.57) можно записать следующим образом:

$$\overline{\delta X_i \delta X_j} = \frac{|\mathbf{A}|_{ij}}{|\mathbf{A}|}, \quad (1.62)$$

где $|\mathbf{A}|$ обозначает определитель матрицы \mathbf{A} , а $|\mathbf{A}|_{ij}$ — алгебраическое дополнение его относительно элемента A_{ij} . Определяя

$$\xi_i = \frac{X_i - \bar{X}_i}{\bar{X}_i}, \quad (1.63)$$

получаем в результате аналогичного рассуждения

$$\overline{\xi_i \xi_j} = - \frac{1}{2} \frac{2}{\bar{X}_i \bar{X}_j} \frac{\partial \bar{X}_i}{\partial P_j} \equiv \frac{1}{2} Q_{ij} \quad (1.64)$$

и

$$\overline{\xi_i \xi_j} = \frac{1}{2} \frac{|D|_{ij}}{|D|}, \quad (1.65)$$

где

$$Q = \frac{\hat{D}}{|D|} \quad (1.66)$$

и

$$D_{ij} = -\frac{1}{2} \bar{X}_i \bar{X}_j \frac{\partial P_j}{\partial \bar{X}_i}. \quad (1.67)$$

Уравнение (1.64) выражает то важное обстоятельство, что при $\bar{X}_j \rightarrow \infty$ второй момент $\overline{\xi_i \xi_j}$ стремится к нулю как $(\bar{X}_j)^{-1}$, если только смешанная производная $\partial^2 \Phi_k / \partial P_i \partial P_j$ конечна. Как мы увидим в дальнейшем, это условие выполняется почти всегда. Таким образом, флуктуации экстенсивных параметров в макроскопических системах практически ненаблюдаемы.

Необходимо отметить, что развитая теория пока является вполне строгой и общей. Она равным образом справедлива как для классической, так и для квантовой статистик. Вычислим теперь моменты второго порядка, следуя приближенному методу, развитому впервые Смолуховским [17] и Эйнштейном [18]. Этот метод оказывается чрезвычайно полезным при некоторых применениях. Будем исходить из выражения (1.32), которое легко обобщить на случай нескольких переменных X_i ; вместо Φ_{k-1}^c будем писать теперь Φ_l^c). Метод основан на предположениях, что:

а) производная $\partial^{k-1} \exp[\Phi_l^c] / \partial X_{l+1} \dots \partial X_k$ существует и интегрируема в смысле Римана по всем X_l ,

б) функция Φ_l может быть разложена в ряд Тейлора в окрестности точки $\bar{X}_{l+1}, \dots, \bar{X}_k$.

Следовательно, в соответствии с предположением „а“ имеем

$$\Xi_k \equiv \exp[\Phi_k] = \int \dots \int \exp \left[- \sum_{i=1}^k P_i X_i + \Phi_l \right] \prod_{i=l+1}^k dX_i, \quad (1.68)$$

а по предположению „б“:

$$\Phi_l = \Phi_l^0 + \sum_{i=l+1}^k \left(\frac{\partial \Phi_l}{\partial X_i} \right)_0 \delta X_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 \Phi_l}{\partial X_i \partial X_j} \right)_0 \delta X_i \delta X_j + \dots, \quad (1.69)$$

где индекс 0 относится к точке $\bar{X}_{l+1}, \dots, \bar{X}_k$.

¹⁾ Верхний индекс c означает выполнение условий (1.28) относительно X_k, \dots, X_{r+1} и X_{l+1}, \dots, X_{r+1} соответственно.

Ограничиваясь только членами второго порядка малости, получаем

$$\begin{aligned} \exp [\Phi_k] = \exp \left[- \sum_{i=l+1}^k P_i X_i + \Phi_l^0 \right] \times \\ \times \int \dots \int \exp \left\{ \sum_i \left[\left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial X_i} \right)_0 - P_i \right] \delta X_i + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial X_i \partial X_j} \right)_0 \delta X_i \delta X_j \right\} \prod_{i=l+1}^k dX_i. \quad (1.70) \end{aligned}$$

Если обозначить через $W_{k,l}$ плотность вероятности данного набора величин X_{l+1}, \dots, X_k , то для соответствующей плотности вероятности в ξ -пространстве имеем [см. (1.63)]

$$W_{k,l}(\xi) = \prod_{i=l+1}^k \bar{X}_i W_{k,l}. \quad (1.71)$$

Таким образом,

$$W_{k,l}(\xi) = C \exp \left\{ \sum_i \left[\left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial X_i} \right)_0 - P_i \right] \bar{X}_i \xi_i - \sum_i \sum_j B_{ij}^l \xi_i \xi_j \right\}, \quad (1.72)$$

где C — постоянная нормировки и

$$B_{ij}^l = -\frac{1}{2} \bar{X}_i \bar{X}_j \left(\frac{\partial^2 \Phi_l}{\partial X_i \partial X_j} \right)_0. \quad (1.73)$$

Чтобы получить интересующий нас результат, воспользуемся не вполне строгим, но изящным методом¹⁾. Поскольку соотношение (1.72) является только приближенным, постоянную нормировки следует определить из условия

$$\int_{-1}^{\infty} \dots \int_{-1}^{\infty} W_{k,l}(\xi) \prod_i d\xi_i = 1. \quad (1.74)$$

Чтобы провести необходимое интегрирование, используем каноническое преобразование

$$\xi = A\eta, \quad (1.75)$$

$$\tilde{A} B^l A = E. \quad (1.76)$$

где E обозначает единичную матрицу, а квадратичная форма в соотношении (1.72) предполагается положительно определенной.

¹⁾ Этот метод предложен Кирквудом [19].

Из (1.76) получаем

$$|A| = |B^l|^{-1/2}. \quad (1.77)$$

Поскольку

$$\prod_i d\xi_i = \frac{\partial(\xi_{l+1}, \dots, \xi_k)}{\partial(\eta_{l+1}, \dots, \eta_k)} \prod_i d\eta_i = |A| \prod_i d\eta_i, \quad (1.78)$$

якобиан равен просто $|B^l|^{-1/2}$. Заменим теперь в (1.74) нижние пределы интегрирования на $-\infty$ (в этом и состоит упомянутое выше приближение). При этом уравнение (1.74) принимает вид

$$\frac{C}{|B|^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[\sum_j (2A_j \eta_j - \eta_j^2) \right] \prod_j d\eta_j = 1, \quad (1.79)$$

где

$$A_j = \frac{1}{2} \sum_i \left[\left(\frac{\partial \Phi_l}{\partial X_i} \right)_0 - P_i \right] \bar{X}_i A_{ij}. \quad (1.80)$$

По определению имеем

$$\bar{X}_i = \int \dots \int X_i W_{k,l}(\xi) \prod_i d\xi_i. \quad (1.81)$$

Умножая левую часть этого уравнения на левую часть уравнения (1.74) и деля на \bar{X}_i , получаем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \xi_i W_{k,l}(\xi) \prod_i d\xi_i = 0. \quad (1.82)$$

Производя преобразование (1.75), можно получить

$$\frac{C}{|B|^{1/2}} \sum_j A_{ij} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \eta_j \exp \left[\sum_j (2A_j \eta_j - \eta_j^2) \right] \prod_j d\eta_j = 0. \quad (1.83)$$

Заменим теперь η_j на $(\eta_j - A_j) + A_j$. При этом интеграл, содержащий $\eta_j - A_j$, исчезает¹⁾, так как подынтегральное выражение есть нечетная функция этой переменной. Следовательно,

$$\frac{C}{|B|^{1/2}} \sum_j A_{ij} A_j \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[\sum_j (2A_j \eta_j - \eta_j^2) \right] \prod_j d\eta_j = 0. \quad (1.84)$$

¹⁾ Это верно только в том случае, когда нижним пределом интегрирования является $-\infty$.

Если учесть уравнение (1.79), получаем

$$\sum_j A_{ij} A_i = 0. \quad (1.85)$$

Вследствие того, что $|A|$ не исчезает, единственным решением уравнения (1.85) является $A_j = 0$ или, согласно уравнению (1.80),

$$\sum \left[\left(\frac{\partial \Phi_l}{\partial X_i} \right)_0 - P_i \right] \bar{X}_i A_{ij} = 0. \quad (1.86)$$

Поскольку в общем случае $\bar{X}_i \neq 0$, аналогичным образом получаем

$$\left(\frac{\partial \Phi_l}{\partial X_i} \right)_0 = P_i. \quad (1.87)$$

Из-за сделанных приближений это уравнение, как мы увидим в дальнейшем (см. § 3), справедливо только с точностью до членов порядка \bar{X}^{-1} . Используя уравнение (1.87) и производя преобразование обратно к величинам ξ_i , получаем окончательно

$$W_{k,l}(\xi) = C \exp \left[- \sum_i \sum_j B_{ij} \xi_i \xi_j \right], \quad (1.88)$$

где

$$C = \left[\frac{|B^l|}{\pi^{(k-l)}} \right]^{1/2}. \quad (1.89)$$

Момент второго порядка выражается формулой

$$\overline{\xi_i \xi_j} = - \left[\frac{|B^l|}{\pi^{(k-l)}} \right]^{1/2} \frac{\partial}{\partial B_{ij}^l} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[- \sum_i \sum_j B_{ij}^l \xi_i \xi_j \right] \prod_i d\xi_i, \quad (1.90)$$

что дает

$$\overline{\xi_i \xi_j} = \frac{1}{2} \frac{|B^l|_{ij}}{|B^l|}. \quad (1.91)$$

Вследствие того, что D_{ij} и B_{ij}^l отличаются друг от друга не более чем на члены порядка \bar{X}_i^{-1} , получаем

$$\lim_{\text{Все } X_i \rightarrow \infty} [D - B^l] = 0. \quad (1.92)$$

Обозначая через $W_{k,l}^*(\xi)$ точное выражение для плотности вероятности в ξ -пространстве, из уравнений (1.65), (1.91) и (1.92) получаем

$$\lim_{\text{Все } X_i \rightarrow \infty} \left\{ \int \dots \int \xi_i \xi_j W_{k,l}^*(\xi) \prod_i d\xi_i - \left[\frac{|B^l|}{\pi^{(k-l)}} \right]^{1/2} \int \dots \int \xi_i \xi_j \exp \left[- \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j \right] \prod_i d\xi_i \right\} = 0. \quad (1.93)$$

Таким образом, мы можем сделать заключение, что $W_{k,l}^*(\xi)$ асимптотически приближается к нормальному распределению, хотя этот вывод не является математически строгим.

§ 2. Флуктуации параметров системы (продолжение)

а. Флуктуации интенсивных параметров. Флуктуации интенсивных параметров отличаются от флуктуаций экстенсивных параметров в двух отношениях. Во-первых, их нельзя выразить исключительно при помощи величин, аналогичных термодинамическим переменным. Во-вторых, они не имеют столь фундаментального значения для теории равновесного состояния и локальных флуктуаций. Тем не менее обсуждение свойств флуктуаций интенсивных параметров вскрывает ряд интересных особенностей. Поэтому мы кратко обсудим флуктуации этого типа.

Прежде всего напомним, что в микроканоническом ансамбле не происходит флуктуаций ни экстенсивных, ни интенсивных параметров. Первое утверждение очевидно, так как микроканонический ансамбль как раз и определяется (макроскопически) точными значениями всех экстенсивных параметров. Что касается интенсивных параметров, то надо иметь в виду, что они определяются как средние некоторых фазовых функций. В качестве типичного примера укажем, что величина $(\partial \bar{E} / \partial V)_{q,p}$ имеет размерность давления, но отнюдь не выражает собой того, что обычно понимается под интенсивным параметром, носящим наименование „давления“. Последнее определяется как микроканоническое среднее от указанной выше функции, которое, как это очевидно, не может испытывать никаких флуктуаций. Указанное различие играет важную роль в последующем изложении. Наоборот, флуктуации фазовых функций, конечно, будут происходить, но пока мы не будем касаться этого вопроса.

Рассмотрим теперь систему, открытую по отношению к экстенсивным параметрам X_i , число которых равно k . Тогда будут происходить флуктуации этих экстенсивных параметров, в то время как k сопряженных интенсивных параметров P_i будут иметь вполне определенные фиксированные значения, что нетрудно видеть из определения представляющего ансамбля. Остающиеся $r + 1 - k$ экстенсивных параметров X_j фиксированы, но сопряженные интенсивные параметры P_j , определенные в точности так же, как в микроканоническом ансамбле, испытывают флуктуации. Таким образом мы приходим к правилу: одновременные флуктуации сопряженных параметров невозможны. Из изложенной теории следует, что флуктуации температуры определимы только для систем

с заданным значением полной энергии, но открытых по отношению к другим экстенсивным параметрам. Как указывалось ранее, такой ансамбль не может соответствовать никаким физическим условиям, реализуемым на опыте. Следовательно, практически вообще невозможно определить температурные флуктуации для системы в целом.

Надо признать, что такое положение вещей нельзя считать удовлетворительным, поскольку представление о флуктуациях температуры используется в теории необратимых процессов. В своей недавно вышедшей статье Мазо [20] указал, что аналоги температуры в микроканоническом ансамбле, т. е. величины $(\partial \ln \Omega^* / \partial E)^{-1}$ или $(\partial \Phi / \partial E)^{-1}$ должны рассматриваться в теории канонического ансамбля. Еще Гиббс [1] показал, что имеют место уравнения:

$$\Theta = \overline{\exp[-\Phi] \Omega^*}, \quad \Theta^{-1} = \frac{\partial \Phi}{\partial E}, \quad (2.1)$$

где Θ — модуль канонического распределения, а средние определяются при помощи канонического ансамбля. Для величин, стоящих в правых частях этих уравнений, флуктуации безусловно можно определить, так что трудность кажется устраненной. Однако, по моему мнению, это утверждение ошибочно. Не надо забывать, что определение температуры для микроканонического ансамбля не является однозначным.

Трудность состоит в том, что температуру (как, впрочем, и другие интенсивные параметры) можно определить только при наличии равновесного контакта системы с другой системой [15]. Следовательно, ее нельзя непосредственно определить для изолированной системы. общепринятый способ разрешения этого противоречия хорошо известен. Замкнутая система делится на две подсистемы, которые назовем, например, подсистемой 1 и подсистемой 2; при этом принимается, что подсистемы способны обмениваться между собой энергией, причем должно выполняться соотношение

$$E_1 + E_2 = E, \quad (2.2)$$

где E обозначает фиксированную энергию изолированной системы. В результате получаем, например,

$$\exp[-\Phi] \Omega^* = \overline{\exp[-\Phi_1] \Omega_1^*} = \overline{\exp[-\Phi_2] \Omega_2^*}, \quad (2.3)$$

где средние определяются при помощи микроканонического ансамбля, представляющего систему в целом. Гиббс указывал, что для аналога температуры должно выполняться соотношение

$$\exp[-\Phi] \Omega^* = \exp[-\Phi_1] \Omega_1^* = \exp[-\Phi_2] \Omega_2^* \quad (2.4)$$

и что поэтому аналогия между статистической величиной $\exp[-\Phi] \Omega^*$ и температурой неполна. Причина этого, несомненно, состоит в том, что сами подсистемы не могут быть представлены микроканоническими ансамблями. Поэтому мы назвали микроканоническое определение температуры только предварительным.

Примем далее, что подсистема 2 очень мала по сравнению с подсистемой 1, т. е. представляет собой, например, термометр. Тогда, согласно теореме, доказанной Гиббсом [1], для этой подсистемы распределение по энергиям приближается к каноническому распределению. Измерение температуры дает модуль Θ , который можно теперь отождествить с величинами $\exp[-\Phi_2] \Omega_2^*$ и $\exp[-\Phi] \Omega^*$, согласно уравнениям (2.2) и (2.3). Таким образом мы произвели определение температуры при помощи канонического ансамбля. Следовательно, мы можем сделать вывод, что с современной точки зрения флуктуации температуры не могут быть определены (исключение составляют лишь системы с фиксированной энергией, открытые по отношению к некоторым другим параметрам X_i). Мы вернемся к этой проблеме несколько ниже.

Общие уравнения для флуктуаций нетрудно получить на основании результатов § 1, а. Ради простоты ограничимся только квазиклассическим приближением; тогда имеем

$$\int \dots \int \exp \left[-\Phi_k - \sum_{i=1}^k P_i X_i + \Phi \right] \prod_{i=1}^k dX_i = 1. \quad (2.5)$$

Дифференцируя по X_j ($j > k$), получаем

$$\frac{\partial \Phi_k}{\partial X_j} = \overline{P_j}, \quad (2.6)$$

а в результате еще одного дифференцирования находим

$$\overline{(P_j - \overline{P_j})^2} = \frac{\partial \overline{P_j}}{\partial X_j} - \frac{\partial \overline{P_j}}{\partial X_j}. \quad (2.7)$$

Дифференцируя теперь уравнение (2.5) сначала по X_j , а затем по $X_{j'}$ ($j, j' > k$), имеем

$$\overline{(P_j - \overline{P_j})(P_{j'} - \overline{P_{j'}})} = \frac{\partial \overline{P_j}}{\partial X_{j'}} - \frac{\partial \overline{P_{j'}}}{\partial X_j} = \frac{\partial \overline{P_{j'}}}{\partial X_j} - \frac{\partial \overline{P_j}}{\partial X_{j'}}. \quad (2.8)$$

Наконец, дифференцируя сначала по X_j , а затем по P_i ($j > k, i \leq k$), приходим к уравнению

$$\overline{(P_j - \overline{P_j})(X_i - \overline{X_i})} = -\frac{\partial \overline{P_j}}{\partial P_i} = -\frac{\partial \overline{X_i}}{\partial X_j}. \quad (2.9)$$

Необходимо отметить, что вторые члены в правых частях уравнений (2.7) и (2.8) не являются аналогами термодинамических величин. Вследствие этого указанные флуктуации можно вычислить только на основе некоторых специальных модельных предположений относительно рассматриваемой системы. Из уравнений (2.8) и (2.9) можно видеть, что как флуктуации различных интенсивных параметров, так и флуктуации интенсивного и экстенсивного параметров не являются независимыми друг от друга.

Рассмотрим теперь более подробно флуктуации давления. В этом случае удобно в явном виде использовать канонический ансамбль. Обобщенная сила определяется соотношением

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{p, q}. \quad (2.10)$$

Дифференцирование уравнения

$$\int \exp \left[\frac{\psi - E}{\Theta} \right] d\Omega = 1, \quad (2.11)$$

как показал Гиббс [1], дает

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial V} \right)_e = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_{q, p} = - \bar{P} \quad (2.12)$$

и

$$\overline{(P - \bar{P})^2} = - \Theta \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} - \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial V^2} \right) = \Theta \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial V} - \frac{\partial \bar{P}}{\partial V} \right), \quad (2.13)$$

где двойная черта обозначает усреднение по каноническому ансамблю. Здесь второй член правой части опять является чисто статистической величиной, не имеющей термодинамического аналога. Для идеального газа эта величина зависит только от потенциала стенки u_w . Принимая

$$u_w = Cr^{-6} \quad (2.14)$$

(r — расстояние от стенки), Фаулер [21] получил соотношение

$$\frac{\overline{(P - \bar{P})^2}}{\bar{P}^2} \sim N^{-2/3}. \quad (2.15)$$

В дальнейшем Вергеланд [22]¹⁾ провел вычисление для сферического сосуда радиусом R , предполагая, что потенциал определяется следующим образом:

$$u_w = \begin{cases} C(r - R) & \text{для } r > R, \\ 0 & \text{для } r < R. \end{cases} \quad (2.16)$$

¹⁾ Я очень благодарен проф. Вергеланду за сообщение о его работе.

Полученный им результат выражается формулой

$$\frac{\overline{\partial^2 E}}{\partial V^2} = \frac{N\theta}{V} \left[\frac{C}{\theta} \left(\frac{V}{36\pi} \right)^{1/3} + \dots \right]. \quad (2.17)$$

Отсюда следует, что для случая твердых стенок ($C \rightarrow \infty$) величина $\overline{(P - \bar{P})^2}$ стремится к бесконечности.

Такой результат или, в более общем случае, сильная зависимость флуктуаций давления от потенциала стенки является довольно неожиданными и требует некоторых разъяснений. Как указывалось выше, существенным является то обстоятельство, что величина P , определяемая соотношением (2.10), не представляет собой давления в термодинамическом смысле или в смысле статистической механики. Поэтому и величина $\overline{(P - \bar{P})^2}$ не описывает флуктуаций интенсивного параметра и, следовательно, не должна обладать свойствами, подобными рассмотренным в предыдущем пункте. Как указывал Гиббс [1], величина $\overline{\partial P / \partial V}$ может быть во много раз больше, чем $\partial \bar{P} / \partial V$. Но мы можем написать [1]

$$\overline{(P - \bar{P})^2} = \overline{(P - \bar{P})^2} + \overline{(P - \bar{P})^2}, \quad (2.18)$$

где одна черта обозначает усреднение по микроканоническому ансамблю. На основании вышеприведенных рассуждений мы можем сделать заключение, что необычный результат, отмеченный выше, обусловлен первым членом правой части этого уравнения, второй же член описывает флуктуации интенсивного параметра, обладая по всей видимости „нормальными“ свойствами. Это без труда можно показать для идеального газа бесструктурных точечных масс.

Общая формула

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = \theta \frac{\partial \bar{E}}{\partial \theta} \quad (2.19)$$

с учетом теоремы о равномерном распределении энергии дает при этом

$$\frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{\bar{E}^2} = \frac{2}{3N}. \quad (2.20)$$

Согласно теореме вириала, имеем

$$\frac{3}{2} \bar{P} V = \bar{E}, \quad (2.21)$$

откуда с учетом (2.20) получаем

$$\frac{\overline{(P - \bar{P})^2}}{\bar{P}^2} = \frac{2}{3N}. \quad (2.22)$$

Этот результат, как и можно было ожидать, совершенно не зависит от условий на стенках сосуда. Из него следует, что флуктуации интенсивных параметров, так же как и флуктуации экстенсивных параметров, для макроскопических систем практически являются ненаблюдаемыми.

6. Флуктуации внутренних параметров. Внутренними параметрами мы будем называть все величины, описывающие состояние системы, но не соответствующие термодинамическим переменным. Внутренние параметры удобно разделить на два типа, а именно:

1) Внутренние параметры, относящиеся к системе в целом, например числа заполнения одночастичных квантовых состояний, степень упорядоченности, степень развития реакции и т. д.

2) Внутренние параметры, относящиеся к некоторым частям системы, например локальный показатель преломления, локальная плотность, локальная намагниченность. В пределе эти величины могут соответствовать некоторой точке системы с определенными координатами.

Здесь мы рассмотрим только внутренние параметры первого типа. Их можно в свою очередь разделить на:

а) параметры, определяемые на основе понятий и величин классической и квантовой механики;

б) параметры, определяемые на основе понятий статистической механики, т. е. имеющие существенно макроскопический характер.

Дадим вначале несколько примеров параметров типа „а“. Рассмотрим идеальный квантовый газ бесструктурных точечных масс. Мы хотим подсчитать флуктуации чисел заполнения одночастичных состояний N_k .

В случае статистики Бозе — Эйнштейна функция состояния для большого ансамбля записывается в виде

$$\Xi_{\text{Б. Э.}} = \prod_k \left(1 - \exp \left[\frac{\mu - \epsilon_k}{\theta} \right] \right)^{-1}, \quad (2.23)$$

где ϵ_k — собственные значения одночастичного гамильтониана.

Из (2.23) получаем

$$\bar{N}_k = -\theta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \epsilon_k} = \frac{1}{\exp \left[-\frac{\mu - \epsilon_k}{\theta} \right] - 1} \quad (2.24)$$

и далее

$$\overline{(N_k - \bar{N}_k)^2} = \theta^2 \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \epsilon_k^2} = \bar{N}_k + \bar{N}_k^2. \quad (2.25)$$

Следовательно,

$$\frac{\overline{(N_k - \bar{N}_k)^2}}{\bar{N}_k^2} = \frac{1}{\bar{N}_k} + 1 \quad (\text{статистика Бозе — Эйнштейна}). \quad (2.26)$$

Для газа Ферми — Дирака имеем

$$\Xi_{\text{Ф. Д.}} = \prod_k \left(1 + \exp \left[\frac{\mu - \epsilon_k}{\theta} \right] \right). \quad (2.27)$$

Действуя, как и ранее, получаем

$$\frac{(N_k - \bar{N}_k)^2}{\bar{N}_k^2} = \frac{1}{\bar{N}_k} - 1 \quad (0 < \bar{N}_k \leq 1) \quad (\text{статистика Ферми — Дирака}). \quad (2.28)$$

Наконец, для статистики Максвелла — Больцмана находим

$$\frac{(N_k - \bar{N}_k)^2}{\bar{N}_k^2} = \frac{1}{\bar{N}_k} \quad (\text{статистика Максвелла — Больцмана}). \quad (2.29)$$

Наиболее интересная особенность этих уравнений состоит в том, что в случае статистик Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака флуктуации чисел заполнения не исчезают, как бы ни была велика рассматриваемая система.

Лебовиц [23] недавно исследовал флуктуации полного линейного импульса системы. Рассмотрим некоторую классическую систему N бесструктурных частиц с массой m . Ради простоты изложения предположим, что силы, действующие в системе, являются центральными двухчастичными силами. В этом случае гамильтониан можно записать в виде

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, j \\ i \neq j}} u(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N u^*(q_i), \quad (2.30)$$

где p_i — импульс, q_i — координата i -й частицы, а $u^*(q_i)$ — ее потенциальная энергия в точке q_i в поле действующих внешних сил (например, сил гравитации или поверхностных сил, удерживающих всю систему в некоторых заданных границах). Пусть наша система представлена каноническим ансамблем. Полагая

$$X = \sum_{i=1}^N x_i, \quad (2.31)$$

имеем, если $u^*(q)$ — непрерывная функция,

$$\frac{1}{Q} \sum_{i=1}^N \int \int \frac{\partial}{\partial x_i} (X \exp[-\beta H]) dq^{(N)} dp^{(N)} = 0; \quad (2.32)$$

поэтому

$$N = \beta \sum_i \sum_j x_j \frac{\partial u^*(q_i)}{\partial x_i}. \quad (2.33)$$

Обозначая x -компоненту полного линейного импульса через P_x , мы можем написать на основании теоремы о равномерном распределении энергии

$$\overline{P_x^2} = \overline{N p_x^2} = N m k T. \quad (2.34)$$

Наконец, из (2.33) и (2.34) получаем

$$\frac{\overline{P_x^2}}{2m} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_j \overline{\frac{\partial u^*(q_i)}{\partial x_i}}, \quad (2.35)$$

что представляет собой аналог теоремы вириала Клаузиуса.

Перейдем теперь к рассмотрению макроскопических внутренних параметров. Для определенности рассмотрим степень развития химической реакции ξ ¹⁾, которая термодинамически определяется при помощи соотношения

$$dn_i = \nu_i d\xi, \quad (2.36)$$

где n_i — число молей, а ν_i — стехиометрическое число компоненты i в химической реакции. Если величина ξ должна оставаться постоянной (например, в смеси O_2 , H_2 и H_2O при комнатной температуре), то она определяет доступную часть фазового пространства. Если же ξ может принимать любые значения, совместимые с условиями, в которых находится система, то равновесное значение ξ должно удовлетворять уравнению

$$\left(\frac{\partial \Phi_k}{\partial \xi} \right)_{P_i, X_j} = 0 \quad (i \leq k < j). \quad (2.37)$$

В действительности всегда имеют место флуктуации около этого значения ξ , которое соответствует равновесному случаю. Для вычисления их применим упомянутый в § 1,6 метод Эйнштейна, слегка видоизменив его.

Будем исходить из уравнения (1.36). Теперь мы должны, конечно, рассматривать Φ как функцию ξ . Вероятность того, что ξ лежит в интервале между ξ и $\xi + d\xi$, можно записать так:

$$W(\xi) d\xi = d\xi \int \dots \int \exp \left[-\Phi_k - \sum_{i=1}^k P_i X_i + \Phi \right] \prod_{i=1}^k dX_i; \quad (2.38)$$

при этом должно выполняться условие нормировки

$$\int \int \dots \int W(X_1, \dots, X_k, \xi) d\xi \prod_i dX_i = 1; \quad (2.39)$$

¹⁾ Не следует смешивать ξ с величиной ξ_i , которая упоминалась в § 1,6.

таким образом, правильное описание системы дается функцией

$$\exp [\Phi_k] = \int \int \dots \int \exp \left[- \sum_{i=1}^k P_i X_i + \Phi \right] d\xi \prod_i dX_i. \quad (2.40)$$

Предположим теперь, что каким-то образом мы ограничили интервал изменения величины ξ значением $\Delta\xi$. Тогда имеем

$$W(\xi) \Delta\xi = 1. \quad (2.41)$$

Это приводит к определению новой функции $\Phi_k(\xi)$, описывающей систему при наличии указанного ограничения, налагаемого на величину ξ ; новая функция выражается соотношением

$$\exp [\Phi_k(\xi)] = \Delta\xi \int \dots \int \exp \left[- \sum_i P_i X_i + \Phi \right] \prod_i dX_i. \quad (2.42)$$

Из (2.38) и (2.42) получаем (отождествляя dx с Δx)

$$W(\xi) = (\Delta\xi)^{-1} \exp [\Phi_k(\xi) - \Phi_k]; \quad (2.43)$$

это соотношение впервые было получено Гартон [24]. Используя аналогичное выражение для $W(\bar{\xi})$, находим

$$W(\xi) = C \exp [\Phi_k(\xi) - \Phi_k(\bar{\xi})], \quad (2.44)$$

где C — постоянная нормировки. Если $k=0$, то (2.44) сводится к соотношению Эйнштейна. Функцию $\Phi_k(\xi)$ можно разложить в степенной ряд вблизи точки $\bar{\xi}$. В данном случае мы можем положить $[\partial\Phi_k(\xi)/\partial\xi]_{\xi=\bar{\xi}} = 0$. Сохраняя только член второго порядка, имеем

$$\Phi_k(\xi) - \Phi_k(\bar{\xi}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Phi_k(\xi)}{\partial \xi^2} \right)_{\xi=\bar{\xi}} (\xi - \bar{\xi})^2. \quad (2.45)$$

Теперь уже нетрудно вычислить среднеквадратичное отклонение, так что в конечном итоге находим

$$\overline{(\xi - \bar{\xi})^2} = - \left[\left(\frac{\partial^2 \Phi_k(\xi)}{\partial \xi^2} \right)_{\xi=\bar{\xi}} \right]^{-1}. \quad (2.46)$$

Для больших систем правая часть этого уравнения оказывается величиной порядка $(\bar{X}_i)^{-1}$. Следовательно, флуктуации внутренних параметров для макроскопических систем также будут ненаблюдаемы. Как указывал еще Толман [25], вышеприведенный метод не является достаточно строгим. Но если иметь в виду, что рассматриваются только макроскопические величины, то ошибку можно считать достаточно малой.

§ 3. Обоснование термодинамики

а. Введение. Развитая выше теория имела существенно статистический характер. Только иногда, для большей конкретности, мы привлекали к рассмотрению термодинамические понятия. Выясним теперь вопрос о термодинамической интерпретации статистических параметров, встречающихся в предшествующих уравнениях. Последовательное обоснование термодинамических законов и соотношений не входит в задачу этих лекций; однако нам необходимо более тщательно исследовать некоторые аспекты этой проблемы, тесно связанные с теорией флуктуаций.

Чтобы сделать проблему более ясной, будем исходить из выражения (1.31). Примем, что функция Ω^* дифференцируема по всем X_j ($j > k$); иными словами, используем приближенное уравнение (1.10) в обобщенной форме. При этом нетрудно получить дифференциальное уравнение

$$d\Phi_k = - \sum_{i=1}^k \bar{X}_i dP_i + \sum_{j=k+1}^{r+1} \bar{P}_j dX_j. \quad (3.1)$$

Это уравнение имеет форму термодинамического уравнения для обобщенной функции Массье — Планка. Если флуктуации X_i около значения \bar{X}_i достаточно малы, то не возникает вопроса об идентификации \bar{X}_i и X_j с соответствующими термодинамическими переменными. Это нетрудно показать для систем с большим числом степеней свободы. Таким образом, нам надо показать, что P_i и P_j обладают свойствами соответствующих термодинамических интенсивных параметров. Подробности этого доказательства можно найти в общих курсах статистической механики, поэтому здесь мы их опустим. В результате мы приходим к выводу, что Φ_k является статистическим аналогом функции Массье — Планка $\Phi_k(P_i, X_i)$. Тем же путем мы можем, применяя микроканонический ансамбль, обнаружить соответствие между $k \ln \Omega^*$ и энтропией, а применяя канонический ансамбль, — соответствие между ψ и свободной энергией Гельмгольца.

В качестве примера рассмотрим свободную энергию Гельмгольца. Для канонического ансамбля имеем уравнение

$$\psi = \bar{E} - \theta \bar{\eta} \quad (3.2)$$

(где η обозначает показатель экспоненты для вероятности), что находится в согласии с термодинамическим уравнением

$$F = E - TS. \quad (3.3)$$

Однако, если пытаться определить свободную энергию Гельмгольца при помощи большого канонического ансамбля, то возни-

кают трудности. Ясно, что в этом случае мы уже не получим уравнения (3.2), так как мы имеем дело с величиной

$$W(N) = \exp \left[\frac{\Omega + \sum N_i \mu_i - \psi^{(N)}}{\Theta} \right]. \quad (3.4)$$

Следовательно, аналогами свободной энергии Гельмгольца могут быть либо $\psi^{(\bar{N})}$, либо $\bar{\psi}^{(N)}$. Попробуем вычислить эти величины. Для большого канонического ансамбля энтропию можно определить следующим образом:

$$S = -k \sum_{N_1} \dots \sum_{N_m} \sum_{E_l} W(E_l, N) \ln \frac{W(E_l, N)}{\Omega_l(N)}. \quad (3.5)$$

Далее, мы имеем

$$W(E_l, N) = \Omega_l(N) \exp [\beta (\Omega + \sum N_i \mu_i - E_l)]. \quad (3.6)$$

Из (3.4) и (3.6) получаем

$$\frac{W(E_l, N)}{\Omega_l(N)} = W(N) \exp [\beta (\psi^{(N)} - E_l)]. \quad (3.7)$$

Подстановка в уравнение (3.5) дает

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_{N_1} \dots \sum_{N_m} \sum_{E_l} W(E_l, N) [\ln W(N) + \beta (\psi^{(N)} - E_l)] = \\ &= -k [\overline{\ln W(N)} + \beta (\overline{\psi^{(N)}} - \bar{E})], \end{aligned} \quad (3.8)$$

или

$$\bar{\psi} = \bar{E} - \Theta S - \Theta \overline{\ln W(N)}. \quad (3.9)$$

Вместе с тем мы можем вычислить $\psi(\bar{N})$, используя (1.88) и (1.89). Ниже это будет проделано в общем виде, а пока приведем для сравнения один частный результат, а именно

$$-PV + \sum \bar{N}_i \mu_i = \psi(\bar{N}) + \Theta \left\{ \frac{1}{2} \ln |B| - \frac{m}{2} \ln \pi - \sum_{i=1}^m \ln N_i \right\}. \quad (3.10)$$

Вводя термодинамическую свободную энергию Гельмгольца, определяемую уравнением (3.3), и используя термодинамическое соотношение

$$\sum \bar{N}_i \mu_i - PV = F, \quad (3.11)$$

получаем

$$\psi(\bar{N}) = \bar{E} - \Theta S - \Theta \left\{ \frac{1}{2} \ln |B| - \frac{m}{2} \ln \pi - \sum_{i=1}^m \ln \bar{N}_i \right\}. \quad (3.12)$$

Уравнения (3.9) и (3.12) показывают, что ни функция $\bar{\psi}$, ни функция $\psi(\bar{N})$ не удовлетворяют термодинамическому уравнению (3.2), причем эти функции различаются между собой. Таким образом, на основе большого канонического ансамбля, по-видимому, невозможно дать однозначное определение свободной энергии Гельмгольца.

Формальные причины этого несоответствия очевидны. Статистические функции Φ_k связаны между собой преобразованиями Лапласа — Стильтьеса, тогда как термодинамические функции Массье — Планка — преобразованиями Лежандра. Говоря языком физики, каждый ансамбль соответствует определенной физической ситуации, причем роль флуктуаций в этих ситуациях различна. Следовательно, идеального соответствия с термодинамикой можно было бы ожидать только в том случае, если можно было бы вообще пренебречь флуктуациями экстенсивных параметров. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

б. Термодинамика и флуктуации. Мы покажем, что при некоторых условиях преобразование Лежандра термодинамических функций Массье — Планка, а именно

$$\Phi_k = S - \sum_{i=1}^k P_i X_i, \quad (3.13)$$

можно получить из преобразования Лапласа — Стильтьеса, связывающего статистические функции Φ_k . Воспользуемся методом, развитым в § 1, б, но постараемся избежать некоторых приближений, использованных в предшествующих вычислениях.

Будем исходить из уравнения (1.70), которое после перехода в ξ -пространство можно записать в виде

$$\begin{aligned} \exp[\Phi_k] = & \exp \left[- \sum_i P_i \bar{X}_i + \Phi_i^0 \right] \prod_i X_i \times \\ & \times \int_{-1}^{+\infty} \dots \int_{-1}^{+\infty} \exp \left\{ \sum_i \left[\left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial X_i} \right)_0 - P_i \right] \bar{X}_i \xi_i - \sum_i \sum_j B_{ij}^1 \xi_i \xi_j \right\} \prod_i d\xi_i. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Снова диагонализуем квадратичную форму при помощи конгруэнтного преобразования, которое вначале можно записать в общем виде

$$\xi = A\eta, \quad (3.15)$$

$$\tilde{A}B^1A = [\alpha_{il}\delta_{il}]. \quad (3.16)$$

Это преобразование не является однозначным, но, согласно теореме Сильвестра, число положительных, так же как и числа отрицательных и равных нулю α_{ij} всегда остаются неизменными. Обозначая через $\Delta_{l+1}, \Delta_{l+2}, \dots, \Delta_{k-1}$ главные миноры $|B^l| \equiv \Delta_k$, имеем

$$\alpha_{l+1} = \Delta_{l+1}, \quad \alpha_{l+2} = \frac{\Delta_{l+2}}{\Delta_{l+1}}, \dots, \quad \alpha_k = \frac{\Delta_k}{\Delta_{k-1}}. \quad (3.17)$$

Применяя преобразование (3.15), (3.16) к первому члену показателя экспоненты уравнения (3.14), получаем

$$\sum_i \left[\left(\frac{\partial \Phi_l}{\partial X_i} \right)_0 - P_i \right] \bar{X}_i \xi_i = 2 \sum_j A_j \eta_j, \quad (3.18)$$

где

$$A_j = \frac{1}{2} \sum_i \left[\left(\frac{\partial \Phi_l}{\partial X_i} \right)_0 - P_i \right] \bar{X} A_{ij}. \quad (3.19)$$

В § 1,6 мы использовали приближение $A_j = 0$. Получим теперь более точный результат. Поскольку при обосновании термодинамических соотношений функция Φ_l предполагается дифференцируемой по X_{l+1} , мы можем заменить интеграл Лапласа — Стильтьеса интегралом Лапласа. Тогда будем иметь ¹⁾

$$P_{l+1} \exp [\Phi_{l+1}] - \exp [\Phi_l(0)] = \int \exp [-P_{l+1} X_{l+1} + \Phi_l] \frac{\partial \Phi_l}{\partial X_{l+1}} dX_{l+1}. \quad (3.20)$$

Полагая $\exp [\Phi_l(0)] = 0$, можно написать

$$P_{l+1} = \exp [-\Phi_{l+1}] \int \exp [-P_{l+1} X_{l+1}] \frac{\partial \Phi_l}{\partial X_{l+1}} dX_{l+1}, \quad (3.21)$$

или

$$P_{l+1} = \frac{\overline{\partial \Phi_l}}{\partial X_{l+1}}, \quad (3.22)$$

где среднее определяется по отношению к распределению, зависящему от $l+1$ интенсивных параметров. Производную $(\partial \Phi_l / \partial X_{l+1})$ как функцию X_{l+1} можно разложить в окрестности точки \bar{X}_{l+1} , что дает

$$\frac{\partial \Phi_l}{\partial X_{l+1}} = \left(\frac{\partial \Phi_l}{\partial X_{l+1}} \right)_0 + \left(\frac{\partial^2 \Phi_l}{\partial X_{l+1}^2} \right)_0 \delta X_{l+1} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 \Phi_l}{\partial X_{l+1}^3} \right)_0 (\delta X_{l+1})^2 + \dots \quad (3.23)$$

¹⁾ Поскольку порядок переменных не имеет значения, l можно отождествить с любым i в уравнении (3.18).

Обозначая

$$\varphi_l \equiv \frac{\Phi_l}{\bar{X}_{l+1}} \quad (3.24)$$

и вводя величины ξ_i , записываем уравнение (3.23) в виде

$$\frac{\partial \Phi_l}{\partial X_{l+1}} = \left(\frac{\partial \Phi_l}{\partial X_{l+1}} \right)_0 + \left(\frac{\partial^2 \varphi_l}{\partial \xi_{l+1}^2} \right)_0 \xi_k + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 \varphi_l}{\partial \xi_{l+1}^3} \right)_0 \xi_{l+1}^2 + \dots \quad (3.25)$$

Подставляя (3.25) в уравнение (3.20) и используя условие нормировки (1.74), получаем

$$P_{l+1} = \left(\frac{\partial \Phi_l}{\partial X_{l+1}} \right)_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 \varphi_l}{\partial \xi_{l+1}^3} \right)_0 \bar{\xi}_{l+1}^2 + \dots \quad (3.26)$$

при условии, что ряд (3.25) сходится равномерно во всей области изменения переменных ξ_{l+1} . Далее, квадратичная форма в уравнении (3.14) предполагается положительно определенной; иными словами, детерминант $|B^l|$ и все его главные миноры положительны. Тогда (3.16) можно записать так:

$$\tilde{A} B^l A = E. \quad (3.27)$$

Следовательно,

$$|A| = |B^l|^{-1/2}. \quad (3.28)$$

Теперь уравнение (3.14) записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \exp[\Phi_k] = & \exp \left[- \sum_{i=l+1}^k P_i \bar{X}_i + \Phi_l^0 \right] \frac{\prod \bar{X}_i}{|B^l|^{1/2}} \times \\ & \times \int_{-a_{l+1}}^{\infty} \dots \int_{-a_k}^{\infty} \exp \left[\sum_j (2A_j \eta_j - \eta_j^2) \right] \prod_j d\eta_j, \end{aligned} \quad (3.29)$$

где преобразованные пределы интегрирования обозначены через a_{l+1}, \dots, a_k . Для оценки интеграла можно просто взять его наибольшее значение, а именно $\pi^{1/2} (k-l)$. Это дает

$$\begin{aligned} \Phi_k = & \Phi_l^0 - \sum_{i=l+1}^k P_i \bar{X}_i - \frac{1}{2} \ln |B^l| + \sum_{i=l+1}^k \ln \bar{X}_i + \\ & + \sum_{j=l+1}^k A_j^2 + \frac{1}{2} (k-l) \ln \pi. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Из уравнений (1.64), (3.19) и (3.26) не следует, что если величины $\partial \bar{X}_i / \partial P_i$ ограничены, то это же самое справедливо и для A_j .

Выполнение первого условия зависит только от наших предположений относительно $|B^I|$ и его главных миноров, что можно видеть из уравнений (1.64), (1.90) и (1.91). Поэтому, обозначая

$$\bar{x}_i = \frac{\bar{X}_i}{\bar{X}_{l+1}}, \quad (3.31)$$

уравнение (3.30) можно записать в виде

$$\varphi_k = \varphi_l^0 - \sum_{i=l+1}^k P_i \bar{x}_i + O(\bar{X}_{l+1}^{-1} \sum \ln \bar{X}_i). \quad (3.32)$$

Из этого уравнения видно, что в пределе $\bar{X}_i \rightarrow \infty$ преобразование Лапласа функций состояния становится тождественным с преобразованием Лежандра функций Массье — Планка, если выполняются следующие условия:

а) ряды (1.69) и (3.25) существуют и сходятся равномерно во всей области изменения переменных;

б) детерминант $|B^I|$ и его главные миноры положительны;

в) существуют предельные значения φ_k и φ_l^0 .

Эти условия будут обсуждаться ниже. Здесь мы хотим подчеркнуть тот существенный факт, что строгое статистическое определение термодинамических функций основано на процессе предельного перехода. С физической точки зрения это означает, что при определении термодинамических функций мы полностью пренебрегаем флуктуациями экстенсивных и интенсивных параметров. Для макроскопических систем это всегда справедливо с достаточной степенью точности¹⁾. Однако очевидно, что при изменении термодинамических функций для описания очень малых частей системы следует с большой осторожностью.

в. Фазовые переходы. Термодинамическая устойчивость. Существование предельных функций (условие „в“) было доказано рядом авторов. Подробное изложение этих доказательств имеется в соответствующей литературе (см. [6] и библиографию, приведенную в этой же работе). Свойства функций φ_k и φ_l совпадают со свойствами, найденными для образов Лапласа — Стильтьеса в § 1, а при одном важном исключении. Как указывалось в § 1, а, образ Лапласа — Стильтьеса является регулярным на всей плоскости сходимости. Это не обязательно справедливо для предельных функций. Как впервые показали Янг и Ли [26], при некоторых условиях могут появиться сингулярности на положитель-

¹⁾ Это утверждение не выполняется вблизи абсолютного нуля температуры. Но обсуждение этой проблемы не входит в круг вопросов, рассматриваемых в настоящих лекциях.

ной стороне действительной оси. Более строгое доказательство теоремы Янга и Ли дали Виттен [27] и Мюнстер [6, 8]. Сингулярности обычно связываются с фазовыми переходами в рассматриваемой системе. Эта идея, лежащая в основе знаменитой теории конденсации Майера, была развита Ли и Янгом [28] для двумерного решеточного газа. Здесь мы не будем обсуждать эти проблемы, заметим только, что вышеупомянутый результат дает нам строгое обоснование [6, 8] физической интерпретации фазовых переходов на основе теории флуктуаций, интерпретации, которая была предложена [29] независимо от теоремы Янга — Ли. Ради простоты рассмотрим однокомпонентную систему. Примем, что индекс l определяет канонический ансамбль.

Полагая

$$z = \exp\{-P_{l+1}\}, \quad (3.33)$$

мы можем разложить Φ_{l+1}/\bar{X}_{l+2} вблизи точки $z = a$, где a , по предположению, находится на положительной части действительной оси. Тогда

$$\frac{\Phi_{l+1}}{X_{l+2}} = \sum_{n=0}^{\infty} b_n(X_{l+2}) y^n, \quad (3.34)$$

где

$$y = z - a. \quad (3.35)$$

Необходимое и достаточное условие того, что в области C , включающей сегмент положительной действительной оси,

$$\lim_{X_{l+2} \rightarrow \infty} (X_{l+2}^{-1} \ln \Xi_{l+1}),$$

существует и является регулярной функцией y , можно записать так:

$$|b_n(X_{l+2})| \leq A \sigma^{-1}, \quad (3.36)$$

где A и σ — положительные постоянные. Вдоль положительной действительной оси имеем

$$|b_2(X_{l+2})| = \frac{1}{2} \exp \left\{ 2P_{l+1} \left[\frac{\partial^2 (\Phi_{l+1}/X_{l+2})}{\partial P_{l+1}^2} + \frac{\partial (\Phi_{l+1}/X_{l+2})}{\partial P_{l+1}} \right] \right\}. \quad (3.37)$$

Из физических соображений следует, что второй член в правой части формулы всегда конечен. Следовательно, условие (3.36) может быть нарушено, только если $\partial^2 (\Phi_{l+1}/X_{l+2})/\partial P_{l+1}^2$ стремится к бесконечности. Используя уравнение (1.64), мы приходим к выводу, что фазовый переход со статистической точки зрения представляет собой не что иное, как резкое возрастание флуктуаций экстенсивных параметров.

Чтобы сделать более наглядной эту идею, рассмотрим газобразную систему, описываемую большим каноническим ансамблем, т. е. погруженную в большой резервуар, имеющий ту же природу, что и сама система. Предполагается, что температура имеет фиксированное значение, лежащее ниже критического. Начиная с нулевого давления, будем увеличивать фугитивность системы. Пока система является гомогенной, флуктуации плотности описываются уравнением (1.64). Физическая причина этого заключается в том, что корреляции движений отдельных частиц, входящих в систему и покидающих ее, являются достаточно слабыми, что соответствует образованию только малых скоплений (гроздьев) частиц.

При некотором значении фугитивности происходит конденсация. При этом физическая ситуация совершенно меняется. Поскольку теперь, помимо слабо коррелированных частиц, в систему входят и систему покидают целые макроскопические капельки вещества, корреляции резко возрастают, а следовательно, колоссально возрастают и флуктуации плотности. Таким образом, с нашей точки зрения, мы можем сказать, что при некоторых значениях параметров равновесное распределение становится неустойчивым, что приводит к огромным флуктуациям.

Простое рассуждение, принадлежащее еще Гиббсу [1], показывает, что в предельном случае системы бесконечно больших размеров аномальные флуктуации могут возникать только при сингулярных значениях параметров. Рассмотрим большой канонический ансамбль; при этом флуктуации молекулярной плотности ρ даются уравнением (1.56). Пусть теперь (при $\Theta = \text{const}$) для значений μ , лежащих между μ'' и μ' :

$$\frac{(\rho - \bar{\rho})^2}{\bar{\rho}^2} > \bar{N}^{-1/2}. \quad (3.38)$$

Подставляя это в уравнение (1.56) и интегрируя между упомянутыми пределами, получаем

$$\frac{1}{2} \Theta (\bar{N}''^{-1/2} - \bar{N}'^{-1/2}) > \mu' - \mu'', \quad (3.39)$$

что в пределе $\bar{N} \rightarrow \infty$ дает

$$\mu' = \mu''. \quad (3.40)$$

Из этого результата, который легко обобщить, следует, что величина $\partial \bar{X}_i / \partial P_i$ ограничена почти повсюду. Как уже отмечалось выше, это утверждение эквивалентно тому, что условие „б“ выполняется почти повсюду.

Дадим теперь физическую интерпретацию условия „б“. Во-первых, напомним, что, согласно условиям термодинамической устой-

чивости, квадратичные формы

$$\Delta^2 \Phi_k (P_1, \dots, P_k) \quad (3.41)$$

и

$$\Delta^2 \Phi_k (X_{k+1}, \dots, X_{r+1}) \quad (3.42)$$

должны быть положительно определенными. Отождествляя статистические величины с термодинамическими функциями и переменными, характеризующими состояние, нетрудно видеть по определению (1.73), что условие „б“ в пределе совпадает с условием термодинамической устойчивости, выражаемым требованием о положительной определенности квадратичной формы (3.42). Соответствующие условия для изменения интенсивных параметров нетрудно получить из теории флуктуаций. Если изменяется только одна переменная, то, как следует из (1.47), всегда должно выполняться условие

$$\frac{\partial^2 \Phi_k}{\partial P_i^2} > 0, \quad (3.43)$$

поскольку среднеквадратичное отклонение по определению является положительной действительной величиной. Чтобы получить более общее условие, будем исходить из величины, обратной (1.66), т. е.

$$D = \frac{\hat{Q}}{|Q|}. \quad (3.44)$$

Рассмотрим матричный элемент D_{kk} . Из (1.92) и условия „б“ заключаем, что $D_{kk} > 0$. Поэтому детерминант $|Q|$ и его главные миноры имеют один и тот же знак. Построим теперь матрицу ${}^{k-1}D$, соответствующую первому главному минору $|D|$. Производя преобразование, аналогичное (3.44), имеем

$${}^{k-1}D = \frac{{}^{k-1}\hat{Q}}{|{}^{k-1}Q|}. \quad (3.45)$$

Поскольку элементы матриц D и Q связаны между собой уравнениями (1.64) и (1.67), находим, что $|{}^{k-1}Q|$ является первым главным минором $|Q|$ и, следовательно, матричный элемент ${}^{k-1}\hat{Q}_{k-1, k-1}$ является вторым главным минором $|Q|$. Проводя такое же рассуждение, как и ранее, мы приходим к выводу, что обе величины опять имеют одинаковый знак. Продолжая эту процедуру, мы получаем в конце концов условие $Q_{11} > 0$, в согласии с уравнением (1.64). Поэтому определитель

$$\left| \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P_i \partial P_j} \right| > 0, \quad (3.46)$$

причем все его главные миноры также положительны. Другими словами, квадратичная форма $\Delta^2\Phi_k(P_1, \dots, P_k)$ должна быть положительно определенной.

После того как мы на основе статистической механики провели формальный вывод термодинамических условий устойчивости, нетрудно понять и физический смысл этих условий. Как мы видели ранее, образование новой фазы соответствует огромным флуктуациям экстенсивных параметров. Вместе с тем из предшествующего рассмотрения следует, что условия устойчивости также связаны с флуктуационными свойствами системы. Это можно выразить следующим утверждением: термодинамически устойчивая фаза обладает со статистической точки зрения тем свойством, что относительные вторые моменты экстенсивных параметров в предельном случае бесконечно большой системы стремятся к нулю как обратные величины экстенсивных параметров или обратные величины их средних значений.

До сих пор мы не рассматривали предельное значение величины $\overline{\xi_i \xi_j}$ в точке перехода. В действительности оказывается, что в случае перехода первого рода эту величину невозможно вычислить даже для простой модели. Как следует из приведенного выше рассмотрения процесса конденсации, по-видимому, будет разумно принять, что $\overline{\xi_i \xi_j}$ стремится к конечному пределу на кривой сосуществования. Это, конечно, не будет справедливо в критической точке или, может быть, в некоторой критической области. В этом случае мы имеем, по терминологии Гиббса [30], сосуществование смежных фаз. Тогда по аналогии можно ожидать, что относительный второй момент стремится к нулю медленнее, чем \bar{X}_i^{-1} . К счастью, мы можем проверить это заключение при помощи непосредственного вычисления.

Прежде чем проводить такую проверку, мы хотим подчеркнуть другой важный результат теории. Как известно, представление о неустойчивых состояниях играет важную роль в термодинамике. Это, казалось бы, подтверждается наличием уравнения состояния ван дер Ваальса и аналогичными результатами, получаемыми при приближенных вычислениях статистической суммы. Однако из наших рассуждений следует, что представление о неустойчивых состояниях является ошибочным. Действительно, при статистическом обосновании термодинамики подразумевается, что условия устойчивости всегда выполняются. В противном случае флуктуации становятся мнимыми и статистическая сумма расходится. Поэтому строгое вычисление всякой статистической суммы никогда не может привести к существованию неустойчивых состояний. Для канонического ансамбля эта теорема впервые была доказана ван Ховом [31], а в общей форме Мюнстером [8].

Вернемся теперь к проблеме фазовых переходов. Пока полностью были исследованы только два перехода: переход Онсагера в двухмерной модели Изинга и эйнштейновская конденсация идеального газа Бозе — Эйнштейна. Оба перехода не являются переходами первого рода, а имеют промежуточный характер. Переход Онсагера есть просто переход в точке Кюри, которую можно отождествить с критической точкой расслоения двухмерного бинарного раствора и критической точкой конденсации решеточного газа. Конденсация Эйнштейна, по терминологии Майера и Стритера, есть аномальный переход первого рода. Возможно, что переходы этого рода происходят при температуре на несколько сотых градуса ниже критической точки конденсации. Теория конденсации Онсагера очень сложна, поэтому мы не будем обсуждать ее здесь. Однако мы можем рассмотреть некоторые особенности конденсации Эйнштейна [32]. Более полное изложение вопроса можно найти в соответствующей литературе (см. [5] и библиографию, приведенную в этой работе).

Рассмотрим систему бесструктурных точечных масс, подчиняющихся статистике Бозе — Эйнштейна; пусть взаимодействие между ними пренебрежимо мало. В качестве параметров, описывающих эту систему, выберем температуру T , химический потенциал μ и объем V . Пусть объем имеет форму прямоугольного ящика с длиной ребра L . Тогда собственные значения энергии одной частицы можно записать так:

$$\epsilon_k = \frac{1}{3} \epsilon_1 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (3.47)$$

где

$$\epsilon_1 = \frac{3h^2}{8mL^2}. \quad (3.48)$$

Система описывается большим каноническим ансамблем. Функция состояния для этого ансамбля есть

$$\Xi = \prod_k \left(1 - \exp \left[\frac{\mu - \epsilon_k}{kT} \right] \right)^{-1}. \quad (3.49)$$

Среднее число частиц в объеме V дается выражением

$$\bar{N} = \sum_k \left(\exp \left[-\frac{\mu - \epsilon_k}{kT} \right] - 1 \right)^{-1}. \quad (3.50)$$

Удобно ввести новую переменную

$$\nu = \frac{\mu'}{kT}, \quad \mu' = \mu - \epsilon_1, \quad (3.51)$$

где

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \mu' = \mu. \quad (3.52)$$

Необходимо заметить, что при переходе к пределу $V \rightarrow \infty$ при $T = \text{const}$, $\mu = \text{const}$ величина ν не остается постоянной.

Используя (3.51), находим среднюю плотность частиц

$$\bar{\rho} = V^{-1} \left\{ (\exp[-\nu] - 1)^{-1} + \sum_{k=2}^{M-1} \left(\exp\left[-\nu + \frac{\epsilon_k}{kT}\right] - 1 \right)^{-1} + \right. \\ \left. + \sum_{k=M}^{\infty} \left(\exp\left[-\nu + \frac{\epsilon_k}{kT}\right] - 1 \right)^{-1} \right\}, \quad (3.53)$$

где $M \geq 2$ — целое положительное число. Для достаточно больших M последний член правой части вышеприведенного уравнения можно с любой желаемой степенью точности представить выражением, соответствующим непрерывному спектру собственных значений, что дает

$$\bar{\rho} = V^{-1} \left[(\exp[-\nu] - 1)^{-1} + \sum_{k=2}^{M-1} \left(\exp\left[-\nu + \frac{\epsilon_k}{kT}\right] - 1 \right)^{-1} + \right. \\ \left. + 2\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V \int_{\epsilon_M}^{\infty} \epsilon^{1/2} \left(\exp\left[-\nu + \frac{\epsilon}{kT}\right] - 1 \right)^{-1} d\epsilon \right]. \quad (3.54)$$

Определим теперь функцию

$$g(\nu) \equiv g\left(\frac{5}{2}, \nu\right) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\exp[l\nu]}{l^{5/2}}. \quad (3.55)$$

Ее первые производные суть

$$g'(\nu) \equiv g\left(\frac{3}{2}, \nu\right) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\exp[l\nu]}{l^{3/2}}, \quad (3.56)$$

$$g''(\nu) \equiv g\left(\frac{1}{2}, \nu\right) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\exp[l\nu]}{l^{1/2}}. \quad (3.57)$$

Функция $g(\nu)$ регулярна для $\nu < 0$ и имеет точку ветвления при $\nu = 0$. Как показал Робинсон [33], $g(\nu)$ и ее производные можно разложить в окрестности сингулярной точки; это дает

$$g(\nu) = 2,36(-\nu)^{3/2} + 1,34 + 2,61\nu - 0,730\nu^2 - \dots, \quad (3.58)$$

$$g'(\nu) = 3,54(-\nu)^{1/2} + 2,61 - 1,46\nu - 0,104\nu^2 - \dots, \quad (3.59)$$

$$g''(\nu) = 1,77(-\nu)^{-1/2} - 1,46 - 0,208\nu - \dots, \quad (3.60)$$

Определяя

$$\lambda = \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}}, \quad (3.61)$$

имеем

$$-2\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty V \bar{\epsilon} \ln \left(1 - \exp \left[\nu - \frac{\epsilon}{kT} \right] \right) d\epsilon = \frac{g(\nu)}{\lambda^3}. \quad (3.62)$$

Как видно из уравнения (3.53), для конечных систем необходимо, чтобы $\nu < 0^1$, тогда как величина μ может быть равна нулю. Только в предельном случае $V \rightarrow \infty$ величина ν может принимать нулевое значение, что соответствует сингулярности термодинамических функций при так называемой конденсации Эйнштейна. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Обозначая через $v = V/\bar{N}$ средний объем на молекулу, определим величину

$$v_c = \frac{\lambda^3}{g'(0)} = \frac{\lambda^3}{2,61}. \quad (3.63)$$

Покажем сначала, что $v \leq v_c$ для $\nu = 0$. Вводя обозначение

$$f(V) = \sum_{k=2}^{M-1} \left(\exp \left[-\nu + \frac{\epsilon_k}{kT} \right] - 1 \right)^{-1} \quad (3.64)$$

и используя уравнение (3.62), получаем

$$\lambda^{-3} g'(\nu) + \varphi(V) = 2\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_{\epsilon_M}^\infty \frac{V \bar{\epsilon} d\epsilon}{\exp \left[-\nu + \frac{\epsilon}{kT} \right] - 1}. \quad (3.65)$$

Из этих определений сразу же следует, что

$$\lim_{V \rightarrow \infty} V^{-1} (\exp[-\nu] - 1) f(V) = 0 \quad (3.66)$$

и

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \varphi(V) = 0. \quad (3.67)$$

В нашем случае мы можем принять $0 \leq -\nu \ll 1$. Поэтому в разложении $\exp[-\nu]$ достаточно сохранить только первый член. При этом уравнение (3.54) запишется в виде

$$-\nu \bar{N} = 1 - \nu \lambda^{-3} v g'(\nu) - \nu [f(V) + \varphi(V)]. \quad (3.68)$$

¹⁾ Принимается, что средняя плотность частиц является конечной величиной.

Подставляя разложение (3.59), получаем

$$\nu \bar{N} = -1 + \frac{\nu \bar{N} \nu}{\lambda^3} \left[\frac{\lambda^3}{v_c} - 3,54 (-\nu)^{1/2} \right] + \nu [f(V) + \varphi(V)]. \quad (3.69)$$

Это уравнение можно представить и в другой форме, а именно

$$\bar{\rho} \left(1 - \frac{\nu}{v_c} \right) = -(V\nu)^{-1} - 3,54 \lambda^{-3} (-\nu)^{1/2} + V^{-1} f(V) + V^{-1} \varphi(V). \quad (3.70)$$

Предположим теперь, что $\nu > v_c$. Тогда в правой части второй и последний члены исчезают, а остальные два стремятся к нулю или к положительным предельным значениям. Следовательно, наше предположение неправильно и желаемое утверждение доказано. Поскольку ν есть непрерывная функция ν , имеем $\nu = v_c$ для $\nu = 0$ в случае бесконечно больших систем. Другими словами, v_c есть удельный объем, при котором происходит конденсация Эйнштейна.

Вернемся теперь к уравнению (3.69). Положим опять $\mu/kT = 0$ и перейдем к пределу. В правой части последний член исчезает в силу соотношений (3.64) и (3.67). Используя вышеупомянутый результат, получаем

$$-\nu = O(\bar{N}^{-2/3}). \quad (3.71)$$

Переписывая уравнение (3.69) с учетом (3.63), имеем

$$\frac{1}{V} \frac{\partial(PV)}{\partial\mu} = \bar{\rho} = \frac{g'(0)}{\lambda^3} - 3,54 \frac{(-\nu)^{1/2}}{\lambda^3} - \frac{1}{V\nu} + \frac{f(V) + \varphi(V)}{V}. \quad (3.72)$$

Из этого уравнения, используя также (3.63), (3.64) и (3.71), получаем

$$\bar{\rho} = \frac{1}{v_c} - O(\bar{N}^{-1/3}), \quad \left(\frac{\mu}{kT} = 0, \quad V \rightarrow \infty \right); \quad (3.73)$$

поэтому

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \bar{\rho} = \frac{1}{v_c} \quad \left(\frac{\mu}{kT} = 0 \right), \quad (3.74)$$

что согласуется с ранее найденным результатом. Дифференцируя уравнение (3.72) по μ , имеем

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial \mu} = O(\bar{N}^{1/3}), \quad (3.75)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{\rho}}{\partial \mu^2} = O(\bar{N}), \quad \left. \begin{array}{l} \frac{\mu}{kT} = 0, \quad V \rightarrow \infty. \end{array} \right\} \quad (3.76)$$

$$\frac{1}{V} \frac{\partial^n(PV)}{\partial \mu^n} = O(\bar{N}^{1/2(2n-3)}) \quad \text{для } n \geq 2. \quad (3.77)$$

Комбинируя (1.56) и (3.75), в конечном итоге находим

$$\frac{(\bar{\rho} - \rho)^2}{\rho^2} = O(\bar{N}^{-2/3}) \quad \left(\frac{\mu}{kT} = 0, \quad V \rightarrow \infty \right). \quad (3.78)$$

Кроме того, из уравнения (3.75) следует

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\partial \mu}{\partial \rho} = 0. \quad (3.79)$$

Таким образом, при любой температуре предел устойчивости определяется условием $\nu = 0$. Поскольку в системе сосуществуют смежные фазы, среднеквадратичное отклонение стремится к нулю медленнее, чем \bar{N}^{-1} , что получалось также и в общей теории.

Флуктуации плотности энергии можно рассмотреть аналогичным образом. Результат выражается формулой

$$\frac{[E/V - (\bar{E}/V)]^2}{(\bar{E}/V)^2} = O(\bar{N}^{-1}) \quad \left(\frac{\mu}{kT} = 0, \quad V \rightarrow \infty \right). \quad (3.80)$$

Иными словами, флуктуации плотности энергии в точке перехода не обнаруживают никаких особенностей. На первый взгляд, здесь мы имеем противоречие с результатами общей теории. В действительности же уравнение (3.80) вытекает из наших предшествующих рассуждений. Можно показать, что в случае конденсации Эйнштейна все сосуществующие фазы обладают одной и той же плотностью энергии. Поэтому, если интерпретация фазового перехода как флуктуационного явления справедлива, конденсация Эйнштейна не должна влиять на флуктуации плотности энергии.

§ 4. Локальные флуктуации (феноменологическая теория)

а. Введение. До сих пор мы рассматривали флуктуации параметров, относящихся к системе в целом. Эти флуктуации в общем случае практически ненаблюдаемы. Перейдем теперь к исследованию флуктуаций параметров, относящихся к малой части системы. Такие флуктуации, которые мы будем называть локальными, обуславливают значительное число наблюдаемых явлений. Термин „малая часть“ является достаточно неопределенным. Поэтому мы постараемся подробнее разъяснить, что мы имеем в виду в данном случае. Прежде всего следует отметить, что мы говорим о части, „малой“ по сравнению с размерами системы в целом. В молекулярном масштабе эту часть системы, по крайней мере приближенно, можно рассматривать как макроскопическую систему. Однако в некоторых задачах рассматриваемая часть системы может быть столь мала, что макроскопическое ее описание теряет всякий смысл. В некоторых случаях малую часть разумно описывать как под-

систему. Но одной из самых важных проблем, стоящих перед нами, является проблема нахождения корреляций между флуктуациями в различных подсистемах в зависимости от расстояния между этими подсистемами.

Следует различать два метода рассмотрения упомянутых проблем. Первый, который мы назовем феноменологической теорией, основан на макроскопической теории флуктуаций, развитой в предыдущих параграфах. В феноменологической теории часть системы (или, при наличии корреляций, несколько частей системы) рассматривается как макроскопическая система, содержащая большое число частиц. Второй метод, который мы будем называть молекулярной теорией, основан на концепции молекулярных функций распределения. В этом методе макроскопические параметры (например, температура и химический потенциал) применяются только для всей системы, тогда как подлежащая исследованию часть описывается лишь при помощи молекулярных функций распределения, зависящих от упомянутых параметров.

Каждый из этих методов обладает определенными преимуществами и недостатками. С формальной точки зрения феноменологическая теория сравнительно более проста. Это позволяет применять ее даже к довольно сложным задачам, которые было бы бесполезно пытаться решить на базе молекулярной теории, например к задаче о рассеянии света многокомпонентной системой. Далее, термодинамика необратимых процессов была развита на основе феноменологической теории флуктуаций. Вместе с тем, применение этого метода по необходимости ограничено задачами, при решении которых малую часть системы можно считать, хотя бы в некотором разумном приближении, макроскопической системой. Следовательно, феноменологическую теорию нельзя применить к рассмотрению задачи о рассеянии в тех случаях, когда длина волны сравнима с молекулярными размерами (рассеяние рентгеновских лучей, нейтронов, электронов)¹⁾. Но это еще не столь плохо. Слабость феноменологической теории заключена в ее основных предпосылках. Параметры, описывающие подсистему, можно ввести чисто формальным образом. Однако рано или поздно мы должны отождествить эти параметры с термодинамическими величинами в их обычном понимании, а это, как мы видели в § 3, можно сделать только в предельном случае бесконечно больших систем, когда флуктуации, которыми мы интересуемся, пренебрежимо малы. Поэтому необходимо тщательно исследовать вопрос о том, насколько возможно указанное выше отождествление введенных нами параметров с термодинамическими. К обсуждению этой проблемы,

¹⁾ Это замечание, строго говоря, не относится к так называемому критическому рассеянию (см. § 7).

которая впервые была подчеркнута Толманом [25], мы вернемся несколько позже. Однако из сделанных замечаний ясно, что феноменологическая теория имеет существенно приближенный характер.

Наоборот, молекулярная теория в основе своей является вполне строгой. В принципе на ее применимость не налагается никаких ограничений. Правда, в большинстве интересующих нас случаев практически невозможно априори вычислить молекулярные функции распределения. Однако для широкого класса проблем нет необходимости иметь явные выражения этих функций через молекулярные параметры. Кроме того, парные функции распределения можно найти из экспериментов по рассеянию, а термодинамические функции строго выражаются в виде интегралов от функции распределения. Тем не менее надо признать, что молекулярная теория очень часто оказывается исключительно сложной. Например, задача о рассеянии света простой жидкостью, которая почти тривиально решается феноменологической теорией, ставит перед молекулярной теорией огромные трудности. К счастью, во многих проблемах, совершенно неразрешимых на основе феноменологической теории, трудности оказываются значительно меньшими. Таким образом, заканчивая это небольшое введение, можно сказать, что в настоящее время оба метода решения проблемы имеют свои специфические области применимости. Там, где эти области перекрываются, в общем случае следует отдать предпочтение молекулярной теории.

б. Рассеяние света в жидкостях и газах. Феноменологическая теория рассеяния света существует в двух различных формах, которые мы рассмотрим по отдельности, хотя, конечно, между ними существует некоторая связь. Первая теория, рассматриваемая в настоящем пункте, состоит в непосредственном приложении общей теории, развитой в § 1, к малым подсистемам. Поэтому мы не будем повторять здесь общие рассуждения и сразу перейдем к рассмотрению конкретной физической задачи. Однако следует подчеркнуть, что в этой формулировке теории флуктуирующие величины и возможные корреляции между флуктуациями определяются согласно общему формализму теории ансамблей, изложенному в § 1 и 2. В дальнейшем мы обсудим вопрос о том, в какой мере статистические параметры, относящиеся к подсистеме, можно отождествить с термодинамическими функциями.

Рассмотрим рассеяние монохроматического видимого света жидкой или газообразной многокомпонентной системой. Поскольку мы здесь не интересуемся оптическими аспектами проблемы, начнем сразу с формулы Релея для коэффициента мутности среды:

$$\tau = \frac{32\pi^3 n^2}{3\lambda^4} \Delta V \overline{(\delta n)^2}, \quad (4.1)$$

где ΔV обозначает рассматриваемый элемент объема, линейные размеры которого предполагаются малыми по сравнению с длиной волны λ ; n — средний показатель преломления, а δn — его локальное изменение внутри ΔV . Таким образом, проблема сводится к вычислению $\overline{(\delta n)^2}$.

Сделаем следующие предположения:

а) объем ΔV настолько велик, что распределение n имеет физический смысл, а число частиц N_i можно рассматривать как непрерывно изменяющуюся переменную;

б) статистические корреляции между флуктуациями в различных элементах объема пренебрежимо малы; другими словами, корреляционное расстояние мало по сравнению с $(\Delta V)^{1/3}$.

Если выбрать элемент объема ΔV в виде куба с длиной ребра около 250 \AA , что соответствует примерно $0,05\lambda$ для видимого света, то среднее число частиц (молекул) внутри ΔV оказывается порядка 10^4 и условие „а“ удовлетворяется в разумной аппроксимации. При том же выборе ΔV условие „б“ также выполняется, если рассматривается состояние, далекое от критического. Это предположение делается всюду в этом и следующем параграфе. Специальная проблема критических флуктуаций будет рассмотрена позднее.

На основе вышеупомянутых предположений элемент объема ΔV можно представить большим каноническим ансамблем, причем система в целом играет роль резервуара. Применяя уравнения (1.57) и (1.62) к этому конкретному случаю, имеем

$$\overline{\delta N_i \delta N_j} = \Theta \frac{\partial \bar{N}_i}{\partial \mu_j} \quad (4.2)$$

и

$$\overline{\delta N_i \delta N_j} = \Theta \frac{|\Delta|_{ij}}{|\Delta|}, \quad (4.3)$$

где

$$|\Delta| = \frac{\partial (\mu_1, \dots, \mu_m)}{\partial (\bar{N}_1, \dots, \bar{N}_m)}. \quad (4.4)$$

Полагая

$$\delta n = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial n}{\partial N_i} \right)_{N_i=\bar{N}_i} \delta N_i, \quad (4.5)$$

получаем

$$\overline{(\delta n)^2} = \sum_i \sum_j \frac{\partial n}{\partial N_i} \frac{\partial n}{\partial N_j} \overline{\delta N_i \delta N_j}. \quad (4.6)$$

С учетом (4.3) уравнение (4.6) принимает вид

$$\overline{(\delta n)^2} = \frac{\Theta}{|\Delta|} \sum_i \sum_j \frac{\partial n}{\partial N_i} \frac{\partial n}{\partial N_j} |\Delta|_{ij}. \quad (4.7)$$

Определяя другой детерминант

$$|D| = \begin{vmatrix} 0 & \frac{\partial n}{\partial N_1} & \cdots & \frac{\partial n}{\partial N_m} \\ \frac{\partial n}{\partial N_1} & \frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} & \cdots & \frac{\partial \mu_1}{\partial N_m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial n}{\partial N_m} & \frac{\partial \mu_m}{\partial N_1} & \cdots & \frac{\partial \mu_m}{\partial N_m} \end{vmatrix}, \quad (4.8)$$

уравнение (4.7) можно записать в форме

$$\overline{(\delta n)^2} = -\Theta \frac{|D|}{|\Delta|}. \quad (4.9)$$

Подставляя (4.9) в (4.1), получаем формулу для τ

$$\tau = -\frac{32\pi^3 n^2}{3\lambda^4} \Delta V \Theta \frac{|D|}{|\Delta|}, \quad (4.10)$$

которая впервые была выведена Цернике [34].

Обсудим теперь интерпретацию статистических параметров, входящих в формулу (4.10). Вопрос сводится к тому, выполняется ли термодинамическое уравнение

$$\mu_i = \frac{\partial F}{\partial N_i} \quad (4.11)$$

для тех μ_i , которые мы использовали в предшествующем вычислении. Из уравнения (3.26) непосредственно следует, что это соотношение не может строго выполняться, если, как и в нашем случае, нельзя пренебречь имеющимися флуктуациями.

Тем не менее при некоторых условиях это соотношение можно использовать как некоторое разумное приближение. Ошибку, совершаемую при этом, можно оценить, вычисляя флуктуации с помощью плотности вероятности (1.72) [8]. В нашем случае это уравнение можно записать (для однокомпонентной системы) следующим образом:

$$W(\xi_{l+1}) = C'' \exp \left\{ \left[\left(\frac{\partial \Phi_l}{\partial X_{l+1}} \right)_0 - P_{l+1} \right] \bar{X}_{l+1} \xi_{l+1} - B_{11}^l \xi_{l+1}^2 \right\}, \quad (4.12)$$

где C'' — нормировочная постоянная, а интегрирование (при нормировке) производится от -1 до $+\infty$. Определяя

$$\zeta = (B'_{11})^{1/2} \xi_{l+1} - \left[\left(\frac{\partial \Phi_l}{\partial X_{l+1}} \right)_0 - P_{l+1} \right] \frac{\bar{X}_{l+1}}{2(B'_{11})^{1/2}}, \quad (4.13)$$

$$\beta = (B'_{11})^{1/2} - \left[\left(\frac{\partial \Phi_l}{\partial X_{l+1}} \right)_0 - P_{l+1} \right] \frac{\bar{X}_{l+1}}{2(B'_{11})^{1/2}}, \quad (4.14)$$

$$C^* = (B'_{11})^{-1/2} \exp \{ [\beta - (B'_{11})] \} C'', \quad (4.15)$$

получаем из условия нормировки (1.74)

$$C^* = \frac{2}{\sqrt{\pi}} [1 + \text{Erf}(\beta)]^{-1}, \quad \text{Erf}(\beta) = \int_0^\beta e^{-x^2} dx. \quad (4.16)$$

Поскольку по определению

$$\bar{\zeta^2} = C^* \int_{-\beta}^{\infty} \zeta^2 \exp[-\zeta^2] d\zeta, \quad (4.17)$$

имеем

$$\bar{\zeta^2} = \frac{1}{2} - \frac{\beta \exp[-\beta^2]}{\sqrt{\pi} [1 + \text{Erf}(\beta)]}. \quad (4.18)$$

Чтобы получить из этого уравнения первое приближение, примем, что величина β не слишком мала. Тогда второй член в правой части можно считать пренебрежимо малым, и, учитывая (3.26), уравнение (4.18) легко решить относительно $\bar{\xi}_{l+1}^2$, что дает

$$\bar{\xi}_{l+1}^2 = - \frac{1}{\bar{X}_{l+1}^2 (\partial^2 \Phi_l / \partial X_{l+1}^2)_0} - \frac{(\partial^3 \Phi_l / \partial X_{l+1}^3)_0^2}{4 \bar{X}_{l+1}^2 (\partial^2 \Phi_l / \partial X_{l+1}^2)_0^4}. \quad (4.19)$$

Полагая

$$\Phi_{l+1} = - \frac{F}{kT}, \quad X_{l+1} = N, \quad (4.20)$$

находим

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = \frac{kT}{(\partial^2 F / \partial N^2)_{N=\bar{N}}} - \left(\frac{kT}{2} \right)^2 \frac{(\partial^3 F / \partial N^3)_{N=\bar{N}}^2}{(\partial^2 F / \partial N^2)_{N=\bar{N}}^4}, \quad (4.21)$$

тогда как непосредственное применение уравнения (4.11) к статистическому соотношению (4.2) дало бы ¹⁾

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = \frac{kT}{(\partial^2 F / \partial N^2)_{N=\bar{N}}}. \quad (4.22)$$

¹⁾ Необходимо отметить, что уравнение (4.22) можно также сразу получить, исходя из выражения (1.88) для плотности вероятности, которое соответствует (4.12), если пренебречь первым членом в показателе экспоненты.

Сравнение этих двух выражений показывает, что параметр μ можно отождествить с химическим потенциалом, если только величина $(\partial^2 F / \partial N^2)_{N=\bar{N}}$ не слишком мала. Это условие всегда соответствует действительности, за исключением областей вблизи критических точек, которые мы с самого начала исключим из рассмотрения.

Чтобы получить полезные соотношения из формулы (4.10), применим теперь чисто термодинамические преобразования. Поскольку

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \bar{N}_j}\right)_{T, V, \bar{N}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \bar{N}_j}\right)_{T, P, \bar{N}_k} + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, \bar{N}} \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{N}_j}\right)_{T, V, \bar{N}_k} \quad (4.23)$$

и

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, \bar{N}} = \left(\frac{\partial V}{\partial \bar{N}_i}\right)_{T, P, \bar{N}_j} = \bar{v}_i \quad (4.24)$$

(где \bar{v}_i означает средний парциальный объем на молекулу), имеем

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \bar{N}_j}\right)_{T, V, \bar{N}_k} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \bar{N}_j}\right)_{T, P, \bar{N}_k} + \bar{v}_i \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{N}_j}\right)_{T, V, \bar{N}_k} \quad (4.25)$$

Используя соотношения

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{N}_j}\right)_{T, V, \bar{N}_k} = \frac{(\partial V / \partial \bar{N}_j)_{T, P, \bar{N}_k}}{(\partial V / \partial P)_{T, \bar{N}}} \quad (4.26)$$

и

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, \bar{N}}, \quad (4.27)$$

где κ обозначает изотермическую сжимаемость, получаем

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \bar{N}_j}\right)_{T, V, \bar{N}_k} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \bar{N}_j}\right)_{T, P, \bar{N}_k} + \frac{\bar{v}_i \bar{v}_j}{\kappa V} \quad (4.28)$$

Применяя это соотношение к формуле (4.10), мы должны, конечно, отождествить V с ΔV . Для однокомпонентной системы первый член в правой части уравнения (4.28) исчезает. Далее, имеем

$$|D| = -\left(\frac{\partial n}{\partial N}\right)^2 \quad (4.29)$$

Вводя численную плотность ρ , получаем, наконец, известную формулу Эйнштейна [18]

$$\tau = \frac{32\pi^3 n^2}{3\lambda^4} \kappa kT \left(\rho \frac{\partial n}{\partial \rho}\right)^2 \quad (4.30)$$

Вышеприведенное рассмотрение легко распространить на многокомпонентные системы [35]. Однако мы в этом случае будем применять несколько модифицированный метод Кирквуда и Гольдберга [36]. Рассмотрим раствор m компонентов, причем растворитель будем обозначать индексом 1. Вновь будем исходить из формулы (4.1). Средняя масса компонента i в объеме ΔV равна

$$m_i = \frac{M_i \bar{N}_i}{N_L}, \quad (4.31)$$

где M_i — молекулярный вес, а N_L — число Авогадро. Обозначим

$$c_i = \frac{m_i}{m_1} \quad (i = 2, \dots, m), \quad (4.32)$$

$$\zeta_i = \frac{\delta N_i}{\bar{N}_i} - \frac{\delta N_1}{\bar{N}_1} \quad (i = 2, \dots, m), \quad (4.33)$$

$$\zeta = \sum_{i=1}^m \frac{\bar{u}_i \delta N_i}{\Delta V}. \quad (4.34)$$

Очевидно, что ζ_i описывает флуктуации концентрации, а ζ дает флуктуации полной плотности. Это разделение желательно, так как вклад флуктуаций плотности сравнительно мал и в большинстве случаев не представляет интереса. Соответственно перепишем уравнение (4.5) в виде

$$\delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_{T, c} \sum_{i=1}^m \frac{\partial P}{\partial N_i} \delta N_i + \sum_{i=2}^m \left(\frac{\partial n}{\partial c_i} \right)_{T, P, c_k} \delta c_i, \quad (4.35)$$

где

$$\delta c_i = c_i \left(\frac{\delta N_i}{\bar{N}_i} - \frac{\delta N_1}{\bar{N}_1} \right). \quad (4.36)$$

Вводя ζ_i и ζ в соответствии с (4.33) и (4.34), получим

$$\delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_{T, c} \frac{\zeta}{x} + \sum_{i=2}^m \left(\frac{\partial n}{\partial c_i} \right)_{T, P, c_k} c_i \zeta_i. \quad (4.37)$$

Это дает

$$\begin{aligned} \overline{(\delta n)^2} = & \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_{T, c}^2 \frac{\bar{\zeta}^2}{x^2} + 2 \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_{T, c} x^{-1} \sum_{i=2}^m \left(\frac{\partial n}{\partial c_i} \right)_{T, P, c_k} c_i \bar{\zeta} \zeta_i + \\ & + \sum_{i=2}^m \sum_{j=2}^m \left(\frac{\partial n}{\partial c_i} \right)_{T, P, c_k} \left(\frac{\partial n}{\partial c_j} \right)_{T, P, c_k} c_i c_j \bar{\zeta}_i \zeta_j. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Используя результаты предыдущего вывода, мы вычислим средние при помощи гауссовой плотности вероятности (1.88), где теперь

$$\begin{aligned} B'_{ij} &= \frac{1}{2} \frac{\bar{N}_i \bar{N}_j}{kT} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial N_i \partial N_j} \right)_{N=\bar{N}} = \\ &= \frac{1}{2} \frac{\bar{N}_i \bar{N}_j}{kT} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \bar{N}_j} \right)_{T, V, \bar{N}_k} = \frac{1}{2} \frac{\bar{N}_i \bar{N}_j}{kT} \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \bar{N}_i} \right)_{T, V, \bar{N}_k} \end{aligned} \quad (4.39)$$

и

$$\xi_i = \frac{\delta N_i}{\bar{N}}. \quad (4.40)$$

Чтобы перейти к переменным ξ , перепишем уравнение (4.25) в виде

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \bar{N}_j} \right) = \frac{\bar{v}_i \bar{v}_j}{\alpha \Delta V} + \frac{M_j}{N_L m_1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \right)_{T, P, c_k}. \quad (4.41)$$

(Здесь M_j обозначает молекулярный вес компонента j .) Определяя, далее, коэффициенты

$$\beta_{ij} = \frac{c_i c_j}{M_i kT} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \right)_{T, P, c_k} = \frac{c_j c_i}{M_j kT} \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial c_i} \right)_{T, P, c_k}, \quad (4.42)$$

запишем уравнение (4.41) следующим образом:

$$\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \bar{N}_j} \right)_{T, V, \bar{N}_k} = \frac{1}{2kT} \frac{\bar{v}_i \bar{v}_j}{\alpha \Delta V} + \frac{N_L m_1}{2} \frac{\beta_{ij}}{\bar{N}_i \bar{N}_j}. \quad (4.43)$$

Из уравнения Гиббса — Дюгема (для $dT=0$, $dP=0$) имеем

$$\sum_{i=1}^m \beta_{ij} = 0. \quad (4.44)$$

Теперь уравнение (1.88) легко преобразовать к новым переменным и получить

$$W(\zeta_i, \zeta) = C \exp \left[-\frac{N_L m_1}{2} \sum_{i=2} \sum_{j=2} \beta_{ij} \zeta_i \zeta_j - \frac{\Delta V}{2\alpha kT} \zeta^2 \right]. \quad (4.45)$$

Отсюда непосредственно следует, что флуктуации концентрации, с одной стороны, и флуктуации плотности — с другой, статистически независимы. Нормировочная постоянная выражается формулой

$$C = |\beta|^{1/2} \left(\frac{N_L m_1}{2\pi} \right)^{(m-1)/2} \left(\frac{\Delta V}{2\alpha kT} \right)^{1/2}. \quad (4.46)$$

Из (4.45) и (4.46) получаем

$$\overline{\zeta_i \zeta_j} = \frac{1}{N_L m_1} \frac{|\beta|_{ij}}{|\beta|}, \quad (4.47)$$

$$\overline{\zeta^2} = \frac{\chi k T}{\Delta V}, \quad (4.48)$$

$$\overline{\zeta_i \zeta_i} = 0. \quad (4.49)$$

Комбинируя (4.1), (4.38) и (4.47) — (4.49), окончательно имеем

$$\tau = \frac{32\pi^3 n^2}{3\lambda^4} \left[\frac{kT}{\chi} \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_{T, c}^2 + \frac{1}{N_L \rho_1} \sum_i \sum_j c_i c_j \frac{|\beta|_{ij}}{|\beta|} \left(\frac{\partial n}{\partial c_i} \right) \left(\frac{\partial n}{\partial c_j} \right)_{T, P, c_k} \right], \quad (4.50)$$

где ρ_1 обозначает массу растворителя на единицу объема. Второй член в правой части описывает рассеяние, обусловленное флуктуациями концентрации. Оно будет обозначаться символом τ_c . Для бинарных растворов это рассеяние выражается формулой

$$\tau_c = \frac{32\pi^3 n^2}{3\lambda^4} \frac{k T M_2}{N_L \rho_1} \frac{(\partial n / \partial c_2)^2}{(\partial^2 \mu_2 / \partial c_2^2)_{T, P}}, \quad (4.51)$$

впервые полученной Эйнштейном [18]. Наиболее важным приложением общего уравнения (4.50) является описание рассеяния света макромолекулярными растворами. Этот вопрос мы не будем здесь рассматривать и отсылаем читателя к соответствующей литературе [37].

в. Общая феноменологическая теория. Выше мы рассматривали подсистему как систему, представляемую статистическим ансамблем. Подойдем теперь к проблеме с иной точки зрения и отождествим локальные величины с внутренними параметрами в смысле, разъясненном в § 2, б. В дальнейшем мы по существу дадим обобщение метода, изложенного в § 2, б, а также более строгое обоснование первоначального метода Эйнштейна.

Рассмотрим некоторую макроскопическую систему; сначала не будем конкретизировать внешние условия, так как воспользуемся общим методом теории преобразований. Принимается, что внутреннее состояние системы при заданных значениях величин, определяющих соответствующие внешние условия, можно описать при помощи некоторого (не обязательно конечного) числа n макроскопических параметров α_i . Эти параметры могут относиться либо ко всей системе в целом (что уже обсуждалось в § 2, б), либо быть локальными величинами. В последнем случае, который нам особенно интересен, они могут быть непрерывными функциями координат

в макроскопическом смысле (что и является примером бесконечно большого числа n). Важный вопрос о том, как определить эти параметры и выразить их через молекулярные величины, лежит за пределами феноменологического подхода к задаче и не будет здесь обсуждаться. Будем считать, что такое определение возможно.

Начнем опять с уравнения (1.36). Величину Φ следует рассматривать теперь как функцию всех α_i . Поэтому для плотности вероятности некоторого набора α_i имеем формулу

$$W(\alpha) = \int \dots \int \exp \left[-\Phi_k - \sum_{i=1}^k P_i X_i + \Phi(\alpha) \right] \prod_{i=1}^k dX_i, \quad (4.52)$$

причем должно выполняться условие нормировки

$$\int \dots \int W(X_1, \dots, X_k, \alpha_1, \dots, \alpha_n) \prod dX_i \prod d\alpha_j = 1. \quad (4.53)$$

Следовательно, когда все α_i свободно изменяются, система должна описываться функцией

$$\exp[\Phi_k] = \int \dots \int \exp \left[-\sum P_i X_i + \Phi(\alpha) \right] \prod dX_i \prod d\alpha_j. \quad (4.54)$$

Примем теперь, что вследствие наличия некоторых ограничений изменение α_i ограничено интервалом $\Delta\alpha_i$. Тогда получаем

$$W(\alpha) \prod d\alpha_j = 1. \quad (4.55)$$

При этом дополнительном ограничении система описывается другой функцией:

$$\exp[\Phi_k(\alpha)] = \prod \Delta\alpha_j \int \dots \int \exp \left[-\sum P_i X_i + \Phi(\alpha) \right] \prod dX_i. \quad (4.56)$$

Из (4.52) и (4.56) получаем (отождествляя $\Delta\alpha_i$ и $d\alpha_i$)

$$W(\alpha) = \left(\prod \Delta\alpha_i \right)^{-1} \exp[\Phi_k(\alpha) - \Phi_k]. \quad (4.57)$$

Используя аналогичное выражение для $W(\bar{\alpha})$, имеем

$$W(\alpha) = C \exp[\Phi_k(\alpha) - \Phi_k(\bar{\alpha})], \quad (4.58)$$

что при $k=0$ сводится к уравнению Эйнштейна

$$W(\alpha) = C \exp \left[\frac{\Delta S}{k} \right]. \quad (4.59)$$

Функцию $\Phi_k(\alpha)$ можно разложить в ряд около точки $\bar{\alpha}_i$. Поскольку

$$\left(\frac{\partial \Phi_k}{\partial \alpha_i}\right)_{\alpha_i = \bar{\alpha}_i} = 0, \quad (4.60)$$

получаем, сохраняя только члены второго порядка малости,

$$\Phi_k(\alpha) - \Phi_k(\bar{\alpha}) \equiv \Delta \Phi_k = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j G_{ij}^k \alpha_i \alpha_j, \quad (4.61)$$

причем квадратичная форма в правой части уравнения положительно определена. Согласно (4.61), постоянная нормировки оказывается равной

$$C = \left[\frac{G^k}{(2\pi)^n} \right]^{1/2}. \quad (4.62)$$

Введем, далее, новые величины

$$\lambda_i = \frac{\partial \Delta \Phi_k}{\partial \alpha_i} = - \sum_{j=1}^n G_{ij}^k \alpha_j. \quad (4.63)$$

Нетрудно вычислить важные средние величины. Прежде всего, применяя метод, описанный в § 1, б, получаем

$$\overline{\alpha_i \alpha_j} = \frac{|G^k|_{ij}}{|G^k|} = F_{ij}, \quad (4.64)$$

где F_{ij} определяется формулой

$$F = G^{-1}. \quad (4.65)$$

Вычислим теперь

$$\overline{\alpha_i \lambda_j} = \int \dots \int \alpha_i \lambda_j W(\alpha) \prod d\alpha_i. \quad (4.66)$$

С учетом уравнения (4.63) это соотношение записывается в виде

$$\overline{\alpha_i \lambda_j} = \int \dots \int \alpha_i \frac{\partial \ln W(\alpha)}{\partial \alpha_j} W(\alpha) \prod d\alpha_i. \quad (4.67)$$

Интегрируя по частям по переменной α_j , получаем

$$\overline{\alpha_i \lambda_j} = -\delta_{ij}. \quad (4.68)$$

Эта важная формула будет использована в следующем пункте. Наконец, из уравнения (4.63) находим

$$\overline{\lambda_i \lambda_j} = - \sum_k G_{ik}^k \overline{\alpha_k \lambda_j}. \quad (4.69)$$

Используя (4.68), получаем

$$\overline{\lambda_i \lambda_j} = -G_{ij}^k. \quad (4.70)$$

Вышеприведенные соотношения справедливы для любой функции Массье — Планка Φ_k . Однако случай $k=0$ является наиболее важным для термодинамики необратимых процессов.

Применяя изложенную теорию к проблеме локальных флуктуаций плотности, Эйнштейн [18] отождествил параметры α_i с фурье-компонентами плотности. Результаты, получающиеся при этом, в точности совпадают с результатами § 4, б. Мы не будем подробно разбирать здесь эти работы, так как фурье-анализ флуктуаций будет обсуждаться ниже на основе молекулярной теории.

г. Обсуждение методов и приближений. Закончим настоящий параграф несколькими общими замечаниями по поводу описанных выше двух основных методов подхода к решению проблем теории флуктуаций. Общей чертой обоих методов является тот факт, что макроскопические параметры, описывающие систему, не выводятся строго из молекулярной теории ¹⁾. Однако в деталях эти методы существенно различны. Метод, описанный в § 4, б, основан на теории ансамблей, т. е., иными словами, на общих принципах статистической механики. В этом отношении метод является вполне строгим. Приближение вводится при отождествлении статистических параметров с термодинамическими величинами. Как мы видим, оценка справедливости этого приближения показывает, что, за исключением случая критических флуктуаций, этот подход в основе своей вполне разумен.

Теория Эйнштейна в форме, приведенной в § 4, в, также основана на теории ансамблей. Основная концепция макроскопических внутренних параметров непротиворечива, если они относятся ко всей системе в целом (см. § 2, б). Как известно, при рассмотрении доступности для всей системы областей фазового пространства удобнее всего пользоваться этими параметрами. Гораздо труднее ответить на вопрос о том, в какой мере та же идея применима к локальным величинам. Существование этих величин постулируется заранее, что и определяет феноменологический характер подхода к проблеме. Полное обоснование можно дать только на основе последовательной молекулярной теории.

Ландау и Лифшиц [38] применяли уравнение Эйнштейна (4.59) к малым подсистемам, определение которых дано в § 4, б. При помощи чисто термодинамических преобразований они получили формулу

$$W = C \exp \left[\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT} \right]. \quad (4.71)$$

¹⁾ Это в особенности верно для фурье-компонент плотности, фигурирующих в работе Эйнштейна [18].

Выражение, стоящее в показателе экспоненты, известно из теории термодинамической устойчивости. При этом выбор независимых переменных остается свободным. Таким образом, величину (4.71) можно интерпретировать как вероятность флуктуации величин, выбираемых в качестве независимых переменных. Выбирая, например, в качестве независимых переменных T и V , имеем

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V, \quad (4.72)$$

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V,$$

что дает [поскольку $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$]

$$W(T, V) = C \exp \left[-\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 \right]. \quad (4.73)$$

Следовательно,

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{kT^2}{C_V}, \quad (4.74)$$

$$\overline{(\Delta V)^2} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (4.75)$$

При помощи этого метода рассматриваются флуктуации всех термодинамических величин.

В отношении этой теории можно сделать следующие критические замечания. В термодинамике состояние системы однозначно определяется полным набором переменных состояния, выбор которых в рамках данной теории произволен. Эта концепция в теории Ландау и Лифшица применяется к флуктуациям в подсистеме. Они рассматриваются как флуктуации термодинамического состояния, которое может быть выражено с помощью произвольно выбранного набора переменных состояния. При статистическом рассмотрении положение оказывается совершенно иным. Система здесь описывается статистическим ансамблем, состояние которого определяется набором параметров, зависящим от физических условий. По определению, эти параметры не могут испытывать флуктуаций. Как обсуждалось в § 1 и 2, флуктуациям могут подвергаться другие параметры. Иными словами, флуктуирующие переменные нельзя выбирать произвольным образом, потому что состояние подсистемы не может быть однозначно определено в термодинамическом смысле. Поэтому не удивительно, что формализм Ландау и Лифшица ведет к серьезным расхождениям с теорией ансамблей. Упомянем два наиболее ярких примера. Из уравнения (4.71) получаем выражение для флуктуаций давления

$$\overline{(\Delta P)^2} = -kT \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \quad (4.76)$$

которое для газа бесструктурных точечных масс дает

$$\frac{(\overline{\Delta P})^2}{\overline{P^2}} = \frac{5}{3N}, \quad (4.77)$$

что противоречит нашему результату (2.22). Далее, из уравнения (4.71) находим

$$\overline{\Delta V \Delta P} = \frac{kT}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (4.78)$$

в то время как, согласно теории ансамблей,

$$\overline{\Delta V \Delta P} = 0. \quad (4.79)$$

Уравнение (4.74) можно получить [20], если на основе канонического ансамбля вводить температурный аналог микроканонического ансамбля. Этот вопрос уже обсуждался в § 2, а. Аналогично можно интерпретировать и другие величины. Мы не будем обсуждать этот вопрос подробнее, так как основной момент вывода остается тем же самым.

Остается открытым вопрос о том, как определить флуктуации температуры, имея в виду теорию необратимых процессов. Из нашего изложения следует, что единственным непротиворечивым путем для этого является формализм Эйнштейна. Если отождествить некоторые α_i с локальными температурами или градиентами температур, то, очевидно, необходимо переопределить эти величины. Такой вывод не является неожиданным. В данном случае мы сталкиваемся с аналогом известной проблемы о том, в какой мере концепции равновесной термодинамики могут быть распространены на необратимые процессы.

§ 5. Локальные флуктуации (молекулярная теория)

а. Корреляционные функции. Ранее мы уже указывали, что некоторые проблемы не удастся рассмотреть на основе феноменологической теории флуктуаций. Кроме того, для более глубокого понимания природы и возможностей феноменологического метода необходима последовательная молекулярная теория, которая и будет развита в настоящем параграфе¹⁾.

Рассмотрим классическую систему, состоящую из σ компонентов. Для простоты изложения предположим, что молекулы представляют собой бесструктурные точечные массы. Для данной конфигурации плотность числа частиц дается выражением

$$v_k^{(1)}(q) = \sum_{i=1}^{N_k} \delta(q_{ik} - q), \quad (5.1)$$

¹⁾ См. [89, 90]. — *Прим. ред.*

где N_k обозначает число молекул сорта k , а $\delta(\mathbf{q}_{ik} - \mathbf{q})$ — трехмерная δ -функция. Соответственно для плотности в пространстве пар имеем выражение

$$\nu_{kl}^{(2)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{\substack{j=1 \\ ik \neq jl}}^{N_l} \delta(\mathbf{q}_{ik} - \mathbf{q}) \delta(\mathbf{q}_{jl} - \mathbf{q}'). \quad (5.2)$$

Отсюда непосредственно следует

$$\int \nu_k^{(1)}(\mathbf{q}) d\mathbf{q} = N_k, \quad (5.3)$$

$$\int \int \nu_{kl}^{(2)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') d\mathbf{q} d\mathbf{q}' = N_k N_l - N_k \delta_{kl}. \quad (5.4)$$

Усредняя (5.1) и (5.2) при помощи большого канонического ансамбля, получаем молекулярные функции распределения

$$\rho_k^{(1)}(\mathbf{q}) = \overline{\nu_k^{(1)}(\mathbf{q})}, \quad \rho_{kl}^{(2)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \overline{\nu_{kl}^{(2)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}')}, \quad (5.5)$$

причем

$$\int \rho_k^{(1)}(\mathbf{q}) d\mathbf{q} = \bar{N}_k, \quad (5.6)$$

$$\int \int \rho_{kl}^{(2)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') d\mathbf{q} d\mathbf{q}' = \bar{N}_k \bar{N}_l - \bar{N}_k \delta_{kl}. \quad (5.7)$$

Полагая

$$\rho_k^{(1)}(\mathbf{q}) = \frac{\bar{N}_k}{V} g_k^{(1)}, \quad \rho_{kl}^{(2)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \frac{\bar{N}_k \bar{N}_l}{V^2} g_{kl}^{(2)}, \quad (5.8)$$

получаем также условия нормировки

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int g_k^{(1)} d\mathbf{q} = 1, \quad \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V^2} \int \int g_{kl}^{(2)} d\mathbf{q} d\mathbf{q}' = 1. \quad (5.9)$$

Для жидких и газообразных систем величина $g^{(1)}$ равна единице, а $g_{kl}^{(2)}$ зависит только от скалярного расстояния

$$r = |\mathbf{q} - \mathbf{q}'|. \quad (5.10)$$

Для поликристаллических образцов $g^{(1)}$ и $g_{kl}^{(2)}$ также можно определить как функции только расстояния r , если провести соответствующее усреднение по ориентациям и положениям k -го атома. Опустим здесь эти подробности, отсылая читателя к литературе [39]. Для монокристалла задача значительно более сложна и здесь обсуждаться не будет. Следовательно, в нашем случае интегралы от $g_{kl}^{(2)}$ можно преобразовать к переменным $\mathbf{q}, \mathbf{q} - \mathbf{q}'$ (якобиан равен 1), причем интегрирование по \mathbf{q} дает просто множитель V . Удобно ввести новые функции

$$g_{kl} = g_{kl}^{(2)} - g_l^{(1)}. \quad (5.11)$$

Эти функции называются корреляционными функциями; они имеют вполне ясный физический смысл, а именно выражают отклонение от средней вероятности найти молекулу l на расстоянии r от молекулы k . Другими словами, эти функции описывают пространственную корреляцию между молекулами l и k как функцию расстояния между ними, т. е. дают строгое молекулярное описание локальных флуктуаций плотности. Если флуктуации отсутствуют, функция g_{kl} должна тождественно равняться нулю. Следовательно, флуктуации локальной плотности должны некоторым образом выражаться через корреляционные функции. Это действительно имеет место; мы вернемся к этому вопросу несколько позже.

Из (5.6) — (5.8) и (5.11) можно получить важное уравнение

$$\frac{(N_k - \bar{N}_k)(N_l - \bar{N}_l)}{\bar{N}_k \bar{N}_l} = \frac{1}{V} \int g_{kl} dr + \frac{\delta_{kl}}{\bar{N}_k}. \quad (5.12)$$

Как мы видели в § 3, в, левая часть этого уравнения для гомогенной системы стремится к нулю, как \bar{N}_k^{-1} , согласно условиям нормировки (5.9). Однако в критической точке левая часть стремится к нулю медленнее, чем \bar{N}_k^{-1} . Таким образом, в этом случае пространственный интеграл от корреляционной функции для бесконечно большой системы расходится, но медленнее, чем \bar{N}_k . Достаточно далеко от критической точки функция g_{kl} существенно отличается от нуля только на расстояниях порядка нескольких молекулярных расстояний. По мере приближения к критической точке корреляционная длина крайне быстро возрастает и в самой критической точке становится бесконечной. Эти свойства будут подробно рассмотрены в § 7 и 8.

6. Рассеяние рентгеновских лучей в простых жидкостях.

Априорное вычисление корреляционных функций для конденсированных фаз связано с колоссальными трудностями, так что даже в простых случаях задачу можно решить только приближенно. Эту проблему мы здесь рассматривать не будем. К счастью, во многих случаях корреляционные функции можно определить экспериментально из опытов по диффузному рассеянию рентгеновских лучей. Для простых жидкостей это впервые показали Цернике и Принс [40] и Дебай и Менке [41]. Дадим краткое изложение теории.

Рассмотрим жидкость, состоящую из одинаковых одноатомных молекул. Пусть на нее падает линейно поляризованный пучок рентгеновских лучей, вектор рассеяния которого обозначается следующим образом:

$$u = k - k_0, \quad u = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (5.13)$$

Тогда для данной конфигурации системы наблюдаемая интенсивность на расстоянии R от рассеивающего объема дается формулой

$$E^2 = \frac{A^2}{R^2} \sum_i \sum_j \exp [iur_{ij}], \quad (5.14)$$

где

$$A^2 = I_0 a^2 f^2 \quad (5.15)$$

есть амплитуда рассеяния,

$$a = \frac{e^2}{mc^2} \quad (5.16)$$

есть фактор Томсона (классический радиус электрона), а f — атомный фактор рассеяния. Усредняя по всем конфигурациям, получаем для неполяризованного пучка

$$\frac{I(\theta)}{I_0} = \frac{a^2 f^2}{R^2} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \left\{ \int \rho^{(1)}(q) dq + \right. \\ \left. + \int \int \rho^{(2)}(q, q') \exp [iur] dq dq' \right\}. \quad (5.17)$$

Интегрирование по углам осуществить нетрудно. Добавляя к правой части интеграл

$$\int_0^\infty 4\pi r^2 \rho \frac{\sin ur}{ur} dr, \quad (5.18)$$

который отличен от нуля только в начале координат, получаем окончательно

$$\frac{I(\theta)}{I_0} = \frac{a^2 f^2}{R^2} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} N \left\{ 1 + 4\pi \rho \int g(r) \frac{\sin ur}{ur} r^2 dr \right\}. \quad (5.19)$$

Определяя, далее, новую функцию

$$l(u) = 4\pi \rho \int g(r) \frac{\sin ur}{ur} r^2 dr, \quad (5.20)$$

имеем

$$ui(u) = 4\pi \rho \int r g(r) \sin(ur) dr. \quad (5.21)$$

Производя обратное преобразование Фурье, находим

$$r g(r) = \frac{1}{2\pi^2 \rho} \int ui(u) \sin(ur) du. \quad (5.22)$$

Эти уравнения показывают, что диффузное рассеяние рентгеновских лучей является непосредственным следствием локальных флуктуаций плотности, описываемых корреляционной функцией.

в. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей в сплавах. Как предсказал еще Лауэ [42], на смешанном кристалле, атомы

которого имеют различные факторы рассеяния, должно происходить диффузное рассеяние рентгеновских лучей в области малых углов. Впервые это экспериментально проверили Гинье и Гриффил [43]. Общую теорию развили Мюнстер и Загель [44]. Ввиду того, что выкладки довольно громоздки, мы приведем только конечный результат.

Введем полную интенсивность когерентного рентгеновского рассеяния на бинарном смешанном кристалле:

$$I = \frac{I(\theta) R^2}{I_0 a^2 p^2}. \quad (5.23)$$

Тогда мы можем написать

$$I = I_D + I_T + I_B,$$

где I_B — интенсивность брэгговского отражения, I_T — интенсивность фона вблизи брэгговских углов, обусловленного тепловыми колебаниями, I_D — интенсивность рассеяния под малыми углами, которая нас и интересует. Определяя

$$i(u) = \frac{I_D}{N x_1 x_2 (f_1 - f_2)^2}, \quad (5.24)$$

где N обозначает полное число рассеивающих атомов, а x_1, x_2 — относительные доли атомов, получаем

$$ui(u) = -4\pi\rho \int r g_{12}(r) \sin(ur) dr, \quad (5.25)$$

что при обращении дает

$$-r g_{12}(r) = \frac{1}{2\pi^2\rho} \int ui(u) \sin(ur) dr. \quad (5.26)$$

Эти формулы совершенно аналогичны соответствующим формулам § 5, 6. Наиболее интересная их особенность состоит в том, что из трех корреляционных функций бинарного сплава, g_{11} , g_{22} и g_{12} , только функцию g_{12} можно определить, измеряя диффузное рентгеновское рассеяние. На расстоянии r_1 , соответствующем первому координационному слою, функция $g(r)$, введенная в § 5.б, всегда имеет положительный максимум. Это верно для g_{12} только в том случае, когда более вероятны неодинаковые соседи. В противоположном случае, когда ближайшие соседние узлы могут быть незанятыми, мы обнаружим отрицательный минимум.

С формальной точки зрения очевидно, что диффузное рассеяние в сплавах происходит вследствие локальных флуктуаций концентрации. Однако для твердого состояния понятие флуктуации гораздо менее наглядно, чем для газообразных и жидких систем. Напомним, что по порядку величины коэффициенты диффузии (в $\text{см}^2/\text{сек}$) составляют 10^{-1} для газов, 10^{-5} для жидкостей (вклю-

чая расплавленные соли и жидкие металлы) и только $10^{-8} - 10^{-12}$ для твердых сплавов. Следовательно, в последнем случае могут наблюдаться только пространственные флуктуации. Правда, только такие корреляции мы до сих пор и рассматривали. Как мы убедимся ниже, временные корреляции вообще не могут наблюдаться при помощи рассеяния рентгеновских лучей.

г. Термодинамические величины. Как было отмечено в § 4, макроскопические параметры присутствуют в молекулярной теории только в качестве вполне определенных термодинамических переменных. Выразим теперь термодинамические величины при помощи корреляционных функций. В целях большей общности рассмотрим вновь систему, состоящую из σ компонентов [45; 46].

Прежде всего определим величину

$$G_{kl} = \int_V g_{kl} dr. \quad (5.27)$$

Тогда уравнение (5.12) можно записать в виде $(\bar{N}_k/V \equiv c_k)$

$$\overline{(N_k - \bar{N}_k)(N_l - \bar{N}_l)} = V(c_k \delta_{kl} + c_k c_l G_{kl}) \equiv V B_{kl}. \quad (5.28)$$

Обозначая также

$$A_{kl} = \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial \bar{N}_l} \right)_{T, V, \bar{N}_m}, \quad (5.29)$$

имеем из уравнения (1.58)

$$VB = A^{-1}, \quad (5.30)$$

или

$$\frac{V}{kT} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial \bar{N}_l} \right)_{T, V, \bar{N}_m} = \frac{|B|_{kl}}{|B|}. \quad (5.31)$$

Применяя уравнение Гиббса — Дюгема

$$\sum_{k=1}^{\sigma} \bar{N}_k \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial \bar{N}_l} \right)_{T, P, \bar{N}_m} = 0 \quad (5.32)$$

и тождество

$$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial \bar{N}_l} \right)_{T, V, \bar{N}_m} = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial \bar{N}_l} \right)_{T, P, \bar{N}_m} + \frac{v_k v_l}{\kappa V}, \quad (5.33)$$

где v_k и v_l являются парциальными объемами на молекулу, а κ

обозначает изотермическую сжимаемость, получаем (поскольку $\sum c_k v_k = 1$)

$$\alpha = \frac{|B|}{kT \sum_{k=1}^{\sigma} \sum_{l=1}^{\sigma} c_k c_l |B|_{kl}}, \quad (5.34)$$

$$v_k = \frac{\sum_{l=1}^{\sigma} c_l |B|_{kl}}{\sum_{l=1}^{\sigma} \sum_{m=1}^{\sigma} c_l c_m |B|_{lm}}. \quad (5.35)$$

Чтобы вывести формулу для $(\partial \mu_k / \partial \bar{N}_l)_{T, P, \bar{N}_m}$, обозначим

$$\zeta_k = \frac{N_k - \bar{N}_k}{\bar{N}_k} - \frac{N_1 - \bar{N}_1}{\bar{N}_1} \quad (5.36)$$

и

$$\zeta = \sum_{k=1}^{\sigma} \frac{v_k}{V} (N_k - \bar{N}_k). \quad (5.37)$$

Тогда из уравнения (5.28) имеем

$$\overline{\zeta_k \zeta_l} = V^{-1} (c_k^{-1} \delta_{kl} + c_l^{-1} + G_{kl} + G_{11} - G_{1k} - G_{1l}) \equiv V^{-1} L_{kl} \quad (k, l \neq 1). \quad (5.38)$$

Вводя также другую матрицу \mathbf{D} с элементами

$$D_{kl} = \frac{\bar{N}_k \bar{N}_l}{kT} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial \bar{N}_l} \right)_{T, P, \bar{N}_m}, \quad (5.39)$$

нетрудно преобразовать гауссово распределение (1.88) к новым переменным ζ_k и ζ (ср. § 4, б); при этом получаем

$$W(\zeta_k, \zeta) = C \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_k \sum_l D_{kl} \zeta_k \zeta_l - \frac{V}{2\alpha kT} \zeta^2 \right], \quad (5.40)$$

где

$$C = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{\sigma/2} |D|^{1/2} \left(\frac{V}{\alpha kT} \right)^{1/2}. \quad (5.41)$$

Отсюда следует

$$\overline{\zeta_k \zeta_l} = \frac{|D|_{kl}}{|D|}. \quad (5.42)$$

Сравнивая (5.42) с (5.38), будем иметь

$$V^{-1} \mathbf{D} = \mathbf{L}^{-1}. \quad (5.43)$$

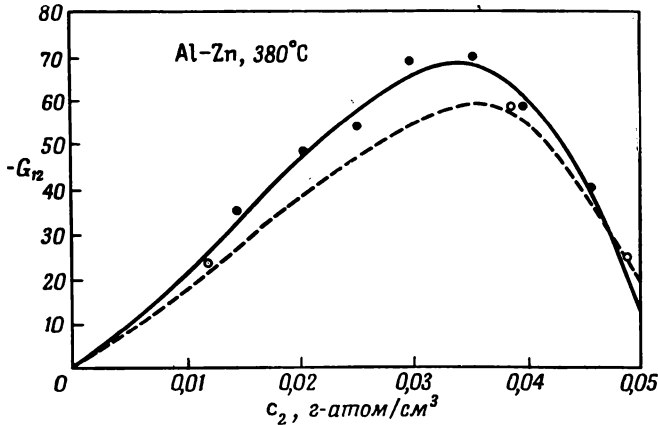
или в явном виде

$$\frac{V}{kT} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial \bar{N}_l} \right)_{T, P, \bar{N}_m} = \frac{|L|_{kl}}{c_k c_l |L|}. \quad (5.44)$$

Получим, наконец, выражение для осмотического давления. Из уравнения Гиббса — Дюгема имеем

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial c_k} \right)_{T, \mu_1, c_m} = \sum_{l=2}^{\sigma} c_l \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial c_k} \right)_{T, \mu_1, c_m}, \quad (5.45)$$

где индекс 1 относится к растворителю. Обозначая через $|B'|$



Фиг. 1. Функция G_{12} для системы Al—Zn при 380°С (по Мюнстеру и Загелю).

Сплошная кривая построена по результатам термодинамических измерений, пунктирная — по данным о рентгеновском рассеянии.

детерминант порядка $(\sigma - 1)$ с элементами B_{kl} для $k, l \neq 1$, находим

$$\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial c_k} \right)_{T, \mu_1, c_m} = \frac{|B'|_{kl}}{|B'|}. \quad (5.46)$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial c_k} \right)_{T, \mu_1, c_m} = kT \sum_{l=2}^{\sigma} c_l \frac{|B'|_{kl}}{|B'|}. \quad (5.47)$$

Для однокомпонентной системы выражение (5.34) сводится к известному интегралу сжимаемости Орнштейна — Цернике

$$\kappa = \frac{1}{\bar{\rho} kT} \left[1 + \bar{\rho} \int g(r) dr \right]. \quad (5.48)$$

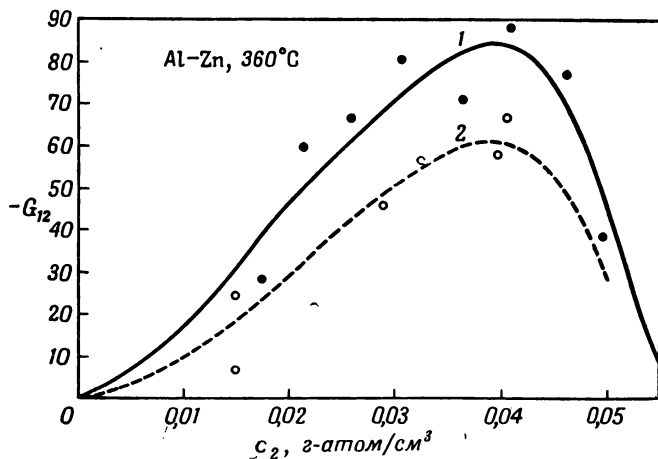
Для бинарных систем из (5.44) имеем

$$\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} \right)_{T, P} = \frac{1}{c_2} + \frac{G_{12} - G_{22}}{1 + c_2 (G_{22} - G_{12})}, \quad (5.49)$$

а из (5.47)

$$\frac{\partial \Pi}{\partial c_2} = \frac{kT}{1 + G_{22}c_2}. \quad (5.50)$$

Эти уравнения показывают, что величину G_{12} можно вычислить на основе чисто термодинамических данных. Для твердых растворов



Фиг. 2. Функция G_{12} для системы Al—Zn при 360° С (по Мюнстеру и Загелю).

Сплошная кривая построена по результатам термодинамических измерений, пунктирная — по данным о рентгеновском рассеянии.

ту же величину можно получить из опытов по рассеянию рентгеновских лучей; следовательно, возможна экспериментальная проверка теории на опыте. Такую проверку осуществили Мюнстер и Загель [39], используя данные для системы Al—Zn (фиг. 1 и 2). В пределах ошибок экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с теорией.

д. Локально усредненные („крупнозернистые“) корреляционные функции. При вычислении дисперсии локальной плотности в точке q по уравнению (5.1) возникает трудность, связанная с тем обстоятельством, что квадрат δ -функции не существует. Чтобы преодолеть это затруднение, воспользуемся методом, впервые предложенным Массиньоном [47]. Формально этот метод основан на том обстоятельстве, что единственным использованным нами

свойством δ -функции является ее нормировка

$$\int \delta(q_i - q) dq = 1. \quad (5.51)$$

Следовательно, в нашем выводе мы можем заменить δ -функцию некоторым иным распределением в смысле Шварца [48], которое может быть или функцией, или мерой и должно удовлетворять соотношению

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(q_i - q) dq = 1. \quad (5.52)$$

С физической точки зрения введение такой функции означает локальное усреднение более детальных, „мелкозернистых“ величин, рассматривавшихся до сих пор. Определяя

$$\Theta(q_i - q | \Delta V) = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} \delta(q_i - q - s) ds, \quad (5.53)$$

мы получаем просто арифметическое среднее по объему ΔV . Квадрат величины (5.53) существует и дается выражением

$$[\Theta(q_i - q | \Delta V)]^2 = \frac{1}{\Delta V} \Theta(q_i - q | \Delta V). \quad (5.54)$$

Теперь мы можем определить „квазидетальную“ плотность частиц сорта k :

$$\hat{v}_k^{(1)} = \sum_{i=1}^{N_k} \Theta(q_{ik} - q | \Delta V). \quad (5.55)$$

Средняя плотность частиц запишется в виде

$$\begin{aligned} \overline{\hat{v}_k^{(1)}}(q) &\equiv \hat{\rho}_k^{(1)} = \frac{1}{\Delta V} \int dq' \rho_k^{(1)}(q') \int_{\Delta V} \delta(q - q' - s) ds = \\ &= \int \rho_k^{(1)}(q - s) \Theta(s | \Delta V) ds. \end{aligned} \quad (5.56)$$

Аналогично, используя (5.54), получаем

$$\begin{aligned} [\hat{v}_k^{(1)}(q)]^2 &= \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^{N_k} \Theta(q_{ik} - q | \Delta V) + \\ &+ \sum_{i \neq j} \Theta(q_{ik} - q | \Delta V) \Theta(q_{jk} - q | \Delta V) \end{aligned} \quad (5.57)$$

и

$$\begin{aligned} \overline{[\widehat{v}_k^{(1)}(\mathbf{q})]^2} &= \frac{1}{\Delta V} \int \rho_k^{(1)}(\mathbf{q} - \mathbf{s}) \Theta(\mathbf{s} | \Delta V) d\mathbf{s} + \\ &+ \int d\mathbf{s} \Theta(\mathbf{s} | \Delta V) \int d\mathbf{s}' \Theta(\mathbf{s}' | \Delta V) \rho_{kk}^{(2)}(\mathbf{q} - \mathbf{s}, \mathbf{q} - \mathbf{s}'). \end{aligned} \quad (5.58)$$

Из (5.56) и (5.58) находим дисперсию квазидетальной локальной плотности частиц сорта k :

$$\begin{aligned} \overline{(\widehat{\Delta \rho}_k)^2} &= \frac{1}{\Delta V} \int \rho_k^{(1)}(\mathbf{q} - \mathbf{s}) \Theta(\mathbf{s} | \Delta V) d\mathbf{s} + \\ &+ \int d\mathbf{s} \Theta(\mathbf{s} | \Delta V) \int d\mathbf{s}' \Theta(\mathbf{s}' | \Delta V) \times \\ &\times [\rho_{kk}^{(2)}(\mathbf{q} - \mathbf{s}, \mathbf{q} - \mathbf{s}') - \rho_k^{(1)}(\mathbf{q} - \mathbf{s}) \rho_k^{(1)}(\mathbf{q} - \mathbf{s}')]. \end{aligned} \quad (5.59)$$

При вычислении одновременных флуктуаций в двух точках \mathbf{q} и \mathbf{q}' необходимо принимать во внимание перекрытие объемов ΔV на малых расстояниях. Из определения (5.53) имеем

$$\Theta(\mathbf{q}_i - \mathbf{q} | \Delta V) \Theta(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}' | \Delta V) = \frac{\Delta V_0}{(\Delta V)^2} \Theta\left(\mathbf{q}_i - \frac{\mathbf{q} + \mathbf{q}'}{2} | \Delta V_0\right), \quad (5.60)$$

где ΔV_0 есть объем области перекрытия.

Следовательно,

$$\begin{aligned} \overline{\widehat{\Delta \rho}_k(\mathbf{q}) \widehat{\Delta \rho}_l(\mathbf{q}')} &= \frac{\delta_{kl} \Delta V_0}{(\Delta V)^2} \int \rho_k^{(1)}(\mathbf{q} - \mathbf{s}) \Theta(\mathbf{s} | \Delta V_0) d\mathbf{s} + \\ &+ \int d\mathbf{s} \Theta(\mathbf{s} | \Delta V) \int d\mathbf{s}' \Theta(\mathbf{s}' | \Delta V) \times \\ &\times [\rho_{kl}^{(2)}(\mathbf{q} - \mathbf{s}, \mathbf{q}' - \mathbf{s}') - \rho_k^{(1)}(\mathbf{q} - \mathbf{s}) \rho_l^{(1)}(\mathbf{q}' - \mathbf{s}')]. \end{aligned} \quad (5.61)$$

Для $k = l$ и $\mathbf{q} = \mathbf{q}'$ это вновь дает уравнение (5.59), которое показывает, что дисперсия квазидетальной локальной плотности имеет вполне определенное численное значение. Используя уравнение (5.61), мы можем вновь вернуться к детальным величинам, переходя к пределу при $\Delta V \rightarrow 0$, в результате чего получаем

$$\overline{\Delta \rho_k(\mathbf{q}) \Delta \rho_l(\mathbf{q}')} = \delta_{kl} \rho_k^{(1)}(\mathbf{q}) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}') + [\rho_{kl}^{(2)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') - \rho_k^{(1)}(\mathbf{q}) \rho_l^{(1)}(\mathbf{q}')]. \quad (5.62)$$

Это показывает еще раз, что среднеквадратичные отклонения для детальной локальной плотности не имеют определенного численного значения и ввиду этого не имеют непосредственного физического смысла.

Согласно нашим первоначальным предположениям, $\rho^{(1)}$ и $\rho^{(2)}$ зависят только от скалярного расстояния r . Поэтому в нашем случае удобно определить Θ как гауссово распределение, а именно

$$\Theta(\mathbf{s}) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \exp[-a s^2]. \quad (5.63)$$

Здесь упомянутое выше перекрытие не играет никакой роли. Поэтому, вводя g -функции, мы можем переписать уравнение (5.61) в виде

$$\frac{\widehat{\Delta \rho_k} \widehat{\Delta \rho_l}}{\rho_k \rho_l} = \frac{\delta_{kl}}{\rho_l} \int g_k^{(1)}(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|) \Theta(\mathbf{s}) d\mathbf{s} + \int g_{kl}(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|) \Theta(\mathbf{s}) d\mathbf{s}. \quad (5.64)$$

В результате получаем сглаженные корреляционные функции

$$\widehat{g}_{kl} = \int g_{kl}(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|) \Theta(\mathbf{s}) d\mathbf{s}, \quad (5.65)$$

которые играют важную роль в последующих рассуждениях. Основное свойство этих функций состоит в том, что детали молекулярной структуры оказываются как бы сглаженными. Вследствие этого их абсолютные значения всегда представляют собой положительные, монотонно убывающие функции r , стремящиеся к нулю при $r \rightarrow \infty$. Из определения (5.65) непосредственно следует также важное соотношение

$$\int_V \widehat{g}_{kl} d\mathbf{r} = \int_V g_{kl} d\mathbf{r} = G_{kl}. \quad (5.66)$$

е. Фурье-анализ флуктуаций. Физический смысл сглаженных корреляционных функций становится более ясным, если провести исследование в фурье-пространстве. Как уже отмечалось ранее, этот метод был впервые предложен Эйнштейном в его известной работе [18]. В дальнейшем метод применялся целым рядом авторов [49—51, 38], но строгая формулировка его на основе молекулярной теории была дана только Ивоном [52]. Ради простоты мы в дальнейшем ограничимся случаем жидкой или газообразной однокомпонентной системы. Более общее рассмотрение можно найти в работе [46].

Так как в настоящем параграфе мы имеем дело только с пространственными корреляциями, мы будем представлять флуктуации плотности системой стоячих волн. Другими словами, фурье-представление будет относиться только к пространственным координатам, что, конечно, не является самым общим случаем.

Пусть

$$\eta(\mathbf{u}) = \mathcal{F}^{(1)}(\mathbf{q}) \quad (5.67)$$

выражает фурье-преобразование детальной плотности частиц, определяемой выражением (5.1). Тогда в явном виде имеем

$$\eta(\mathbf{u}) = \sum_{i=1}^N \exp[i\mathbf{u} \cdot \mathbf{q}_i]. \quad (5.68)$$

Усредняя с помощью большого канонического ансамбля, получаем

$$\overline{\eta(\mathbf{u})} = \int \exp[i\mathbf{u}\mathbf{q}] \rho^{(1)}(\mathbf{q}) d\mathbf{q} = \bar{\rho} \int \exp[i\mathbf{u}\mathbf{q}] g^{(1)}(\mathbf{q}) d\mathbf{q}. \quad (5.69)$$

Поскольку в нашем случае $g^{(1)} \equiv 1$, правая часть отлична от нуля практически только в начале координат. Обозначая через η^* величину, комплексно сопряженную η , имеем

$$\eta\eta^* = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \exp[i\mathbf{u}\mathbf{q}_i] \exp[-i\mathbf{u}\mathbf{q}_j], \quad (5.70)$$

откуда для среднего значения получим

$$\overline{\eta\eta^*} = \int \int \exp[i\mathbf{u}(\mathbf{q} - \mathbf{q}')] \rho^{(2)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') d\mathbf{q} d\mathbf{q}' + \int \rho^{(1)}(\mathbf{q}) d\mathbf{q}. \quad (5.71)$$

Полагая $\mathbf{r} = \mathbf{q} - \mathbf{q}'$ и интегрируя по \mathbf{q} , находим

$$\overline{\eta\eta^*} = \bar{N} \left[\bar{\rho} \int \exp[i\mathbf{u}\mathbf{r}] g^{(2)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + 1 \right]. \quad (5.72)$$

Определим теперь функцию

$$\gamma(\mathbf{u}) = \overline{\eta\eta^*} - \bar{N}\bar{\rho}, \quad (5.73)$$

где в правой части вторым членом вполне можно пренебречь. Тогда уравнение (5.72) можно записать так:

$$\gamma(\mathbf{u}) = \bar{N} \left[1 + \bar{\rho} \int g(\mathbf{r}) \exp[i\mathbf{u}\mathbf{r}] d\mathbf{r} \right]. \quad (5.74)$$

Интегрируя (5.62) по координате \mathbf{q} , получаем

$$V \overline{\Delta\rho \Delta\rho'} = \bar{N} [\delta(\mathbf{r}) + \rho g(\mathbf{r})]. \quad (5.75)$$

Сравнивая (5.74) и (5.75), находим

$$V \int \overline{\Delta\rho \Delta\rho'} \exp[i\mathbf{u}\mathbf{r}] d\mathbf{r} = \gamma(\mathbf{u}). \quad (5.76)$$

Уравнение (5.72) дает связь между фурье-компонентой корреляционной функции и средними квадратами фурье-компонент плотности. Уравнение (5.76) показывает, что введенную выше функцию $\gamma(\mathbf{u})$ можно интерпретировать как спектральное распределение локальных флуктуаций. В пределе $\mathbf{u} \rightarrow 0$ имеем, как можно видеть из (5.12),

$$\lim_{\mathbf{u} \rightarrow 0} \gamma(\mathbf{u}) = \overline{(N - \bar{N})^2}. \quad (5.77)$$

Очевидно, что детали молекулярной структуры могут быть отражены только коротковолновой областью спектра. Поэтому мы

„обрежем“ эту часть спектра, полагая

$$\hat{\gamma}(u) = \gamma(u) \exp \left[-\frac{u^2}{4a} \right]. \quad (5.78)$$

Поскольку

$$\mathcal{F}^{-1} \left(\exp \left[-\frac{u^2}{4a} \right] \right) = \Theta(s), \quad (5.79)$$

на основании теоремы о свертке получаем

$$\mathcal{F}^{-1} \hat{\gamma}(u) = \hat{N} \left[\Theta(r) + \bar{\rho} \int g(|r-s|) \Theta(s) ds \right]. \quad (5.80)$$

Принимая $r > a^{-1/2}$, мы можем пренебречь первым членом в правой части. Следовательно, используя определение (5.65), получаем

$$\mathcal{F}^{-1} \hat{\gamma}(u) = \bar{N} \bar{\rho} \hat{g}(r) \quad (r > a^{-1/2}). \quad (5.81)$$

Таким образом, введение сглаженных корреляционных функций соответствует обрезанию коротковолновой части спектра.

Проведенное рассмотрение позволяет дать чрезвычайно наглядное объяснение диффузного рассеяния рентгеновских лучей (см. § 5, б), которое по существу эквивалентно теории рассеяния света по Бриллюэну. Делаем следующие предположения:

а) стоячие волны флуктуаций можно рассматривать как систему кристаллических плоскостей, отстоящих друг от друга на расстоянии $\lambda = 2\pi/u$ и отражающих рентгеновские лучи согласно закону Брэгга;

б) относительная интенсивность $N[i(u') + 1]$, определяемая уравнениями (5.18) и (5.19), равна спектральной плотности отражающейся фурье-компоненты.

Из условия „а“ следует

$$\lambda' = 2\lambda \sin \frac{\theta}{2}; \quad (5.82)$$

кроме того, обозначая теперь вектор рассеяния через u' , имеем

$$u' = u. \quad (5.83)$$

Затем, используя условие „б“, получаем

$$N[1 + i(u')] = N \left[1 + \rho \int g(r) \exp[iu' r] dr \right]. \quad (5.84)$$

в согласии с (5.19) и (5.20). Аналогичный подход возможен при исследовании диффузного рассеяния в твердых растворах.

ж. Замечания к феноменологической теории. Результаты настоящего параграфа позволяют более подробно обсудить сущ-

ность феноменологического подхода к решению флуктуационных проблем, которым мы занимались в § 4. Рассмотрим вначале метод, описанный в § 4, б. Мы вычисляли флуктуации плотности подсистемы с помощью формулы

$$\overline{(N_k - \bar{N}_k)^2} = V k T \frac{\partial \bar{\rho}_k}{\partial \mu_k}, \quad (5.85)$$

отождествляя правую часть этого соотношения с термодинамической величиной $kT/(\partial^2 F/\partial N_k^2)$. На основании выводов § 3 такое отождествление справедливо лишь в том случае, когда $\partial \bar{\rho}_k/\partial \mu_k$ не зависит от размеров подсистемы. Сравнивая (5.85) и (5.28), нетрудно заметить, что вопрос здесь сводится к тому, возможно ли определить величину G_{kk} для подсистемы. Мы знаем, что достаточно далеко от критической точки функция g_{kk} существенно отличается от нуля только в области порядка 10 \AA . Поэтому, принимая размеры подсистемы равными примерно $200\text{--}300 \text{ \AA}$, мы можем считать, что величина G_{kk} хорошо определена для подсистемы, причем поверхностный эффект пренебрежимо мал. Это утверждение не верно в окрестности критических точек, где существенную роль играют дальние корреляции. Следовательно, рассматриваемую проблему нельзя разрешить методом, изложенным в § 4, б.

Как указывалось ранее, Эйнштейн [18] отождествил фурье-компоненты плотности с параметрами α_i , введенными в § 4, в. В принятых нами обозначениях его результат можно выразить следующим образом:

$$\overline{\eta \eta^*} = N k T \chi_r. \quad (5.86)$$

Таким образом, левая часть уравнения не зависит от волнового числа. Это, несомненно, справедливо только в известном приближении, смысл которого легко понять из уравнения (5.72). Помня, что величина $\overline{\eta(u)}$ практически всюду равна нулю и функция $g(r)$ тоже практически исчезает для $r > 10 \text{ \AA}$, мы можем для малых значений u заменить экспоненту в правой части на единицу. Тогда, вводя интеграл сжимаемости (5.48), мы получаем уравнение (5.86). Это показывает, что соотношение Эйнштейна (5.86) приближенно справедливо только для длинноволновой части флуктуационного спектра. Иными словами, введение макроскопических внутренних параметров соответствует обрезанию коротковолновой части спектра Фурье. Такая точка зрения была рассмотрена в более общей форме Грином [53].

§ 6. Корреляции в пространстве и времени

а. Введение. В предыдущем параграфе мы рассматривали только пространственные корреляции. Однако совершенно очевидно, что, скажем, плотность в данной точке (или малом объеме) будет изменяться в общем случае с течением времени (хотя и крайне медленно в некоторых случаях). Значение плотности в момент времени $t + \tau$ будет в некоторой степени зависеть от значения в предшествующий момент времени t . Вследствие корреляций в пространстве и времени значение плотности в точке q в момент времени t будет оказывать влияние на значение плотности в точке q' в момент $t + \tau$. Как известно, временные корреляции играют доминирующую роль в теории необратимых процессов. Однако даже в равновесной теории флуктуаций существуют некоторые важные проблемы, при решении которых нельзя пренебрегать корреляциями во времени.

Как и в предыдущих параграфах, сначала мы обсудим феноменологические аспекты теории. Это довольно обширный вопрос. Поэтому мы ограничимся только несколькими задачами, тесно связанными с основным предметом этих лекций.

б. Определения. Теорема Винера—Хинчина. Вначале кратко изложим некоторые понятия и результаты теории случайных процессов, которые понадобятся нам в дальнейшем. Более подробное изложение вопроса можно найти в работе Ванга и Уленбека [54], на которой главным образом и основано последующее изложение. Для полного описания случайного процесса $y(t)$ достаточно знать следующие распределения вероятности:

$W_1(yt)$ — плотность вероятности найти y в интервале $y, y + dy$ в момент времени t ,

$W_2(y't', y''t'')$ — совместную плотность вероятности найти y в интервале $y', y' + dy'$ в момент времени t' и в интервале $y'', y'' + dy''$ в момент времени t'' ,

$W_3(y't', y''t'', y'''t''') — \dots$

и т. д.

Мы примем, что процесс стационарен во времени, т. е. что он инвариантен относительно сдвига во времени. Поэтому можно ввести следующие величины:

$W_1(y)$ — плотность вероятности найти y между y и $y + dy$,

$W_2(y', y'', \tau)$ — совместную плотность вероятности найти пару значений между y' и $y' + dy'$ и между y'' и $y'' + dy''$, разделенных интервалом времени τ ,

и т. д.

В дальнейшем мы будем применять только функции W_1 и W_2 . Процесс, полностью описываемый этими функциями, называется марковским процессом. Далее, мы вводим условную вероятность $P_2(y' | y'', \tau)$ при помощи уравнения

$$W_2(y', y'', \tau) = W_1(y') P_2(y' | y'', \tau). \quad (6.1)$$

Величина P_2 дает вероятность найти значение y'' , если за τ секунд до этого наблюдалось значение y' . Очевидно, имеем

$$P_2(y' | y'', \tau) \geq 0, \quad (6.2)$$

$$\int P_2(y' | y'', \tau) dy'' = 1, \quad (6.3)$$

$$W_1(y'') = \int W_1(y') P_2(y' | y'', \tau) dy'. \quad (6.4)$$

Для тех проблем, с которыми мы будем иметь дело в дальнейшем, всегда

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} P_2(y' | y'', \tau) = W_1(y''). \quad (6.5)$$

Среднее значение y дается формулой

$$\bar{y} = \int y W_1(y) dy. \quad (6.6)$$

Для удобства эта величина в дальнейшем принимается равной нулю. Дисперсия равна

$$\overline{y^2} = \int y^2 W_1(y) dy. \quad (6.7)$$

Временная корреляционная функция¹⁾ определяется как среднее значение величины $y(t) y(t + \tau)$. Для стационарного процесса она не зависит от t . Следовательно,

$$\varphi(\tau) \equiv \overline{y(t) y(t + \tau)} = \int dy' \int dy'' y' y'' W_2(y', y'', \tau). \quad (6.8)$$

Используя (6.1), это можно записать так:

$$\varphi(\tau) = \int dy' W_1(y') y' \int dy'' y'' P(y' | y'', \tau). \quad (6.9)$$

Величина

$$\overline{y''}(y', \tau) = \int dy'' y'' P(y' | y'', \tau) \quad (6.10)$$

есть среднее значение y , если известно, что y принимало значение y' за τ секунд до этого. Используя эту величину, записываем

¹⁾ Временную корреляционную функцию часто называют автокорреляционной функцией.

уравнение (6.9) в виде

$$\varphi(\tau) = \int dy' W_1(y') \overline{y' y''(y', \tau)}. \quad (6.11)$$

Если наблюдение случайного процесса производится в течение длительного периода времени T , то можно вычислить средние величины с помощью известной функции $y(t)$. Тогда временная корреляционная функция принимает вид

$$\varphi(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} y(t) y(t + \tau) dt. \quad (6.12)$$

Примем, что функция $y(t)$ равна нулю вне интервала T . При этом функцию $y(t)$ можно представить в виде интеграла Фурье:

$$y(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\omega) \exp[i\omega t] d\omega. \quad (6.13)$$

Поскольку $y(t)$ является действительной величиной, имеем

$$A(\omega) = A^*(-\omega). \quad (6.14)$$

По теореме Парсеваля получаем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [y(t)]^2 dt = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} |A(\omega)|^2 d\omega. \quad (6.15)$$

Переходя к пределу $T \rightarrow \infty$, мы можем написать следующее уравнение:

$$\overline{y^2} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} [y(t)]^2 dt = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(\omega) d\omega, \quad (6.16)$$

где

$$\sigma(\omega) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2\pi}{T} |A(\omega)|^2 \quad (6.17)$$

обозначает спектральную плотность. Таким образом, дисперсия y равна интегралу от спектральной плотности. Подставим теперь (6.13) в (6.12). Учитывая (6.14) и (6.17), получаем¹⁾

$$\varphi(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(\omega) \exp[i\omega\tau] d\omega. \quad (6.18)$$

¹⁾ При этом мы использовали соотношение

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[i(\omega + \omega')t] dt = 2\pi\delta(\omega + \omega').$$

Это соотношение, которое определяет временную корреляционную функцию как фурье-образ спектральной плотности, известно как теорема Винера — Хинчина.

Если $\varphi(\tau)$ быстро стремится к нулю, то спектральная плотность $\sigma(\omega)$ является постоянной всюду, за исключением очень больших частот. Это так называемый белый спектр; он соответствует почти чисто случайному процессу (слабая корреляция). В дальнейшем мы будем интересоваться как раз противоположным случаем, а именно корреляциями на макроскопических интервалах времени, когда высокочастотной частью спектра можно пренебречь. Поэтому удобно определить сглаженную временную корреляционную функцию, усредняя по интервалам времени порядка величины характерных молекулярных времен. Это дает

$$\hat{\varphi}(\tau) = \int \varphi(\tau - s) \Theta(s) ds \quad (6.19)$$

или с помощью уравнения (6.11)

$$\hat{\varphi}(\tau) = \int dy' W_1(y') y' \widehat{y''(y', \tau)}, \quad (6.20)$$

где

$$\widehat{y''(y', \tau)} = \int y''(y', \tau - s) \Theta(s) ds, \quad (6.21)$$

а $\Theta(s)$ есть весовая функция. При учете теоремы Винера — Хинчина и теоремы о свертке получаем для соответствующей спектральной плотности выражение

$$\hat{\sigma}(\omega) = \sigma(\omega) \mathcal{F}^{-1} \Theta, \quad (6.22)$$

которое означает, что существует обрезание (или очень сильное подавление) высокочастотной части спектра. В этом состоит основная особенность феноменологического метода, которым мы будем заниматься ниже.

Вышеприведенные рассуждения показывают, что флуктуации (рассматриваемые как случайный процесс) можно исследовать с двух точек зрения, которые мы можем назвать временным и спектральным описаниями. Дадим теперь некоторые простые примеры приложения обоих подходов к физическим проблемам.

в. Соотношения взаимности Онсагера. Из самой природы феноменологического подхода следует, что вычислить априори временную корреляционную функцию невозможно. Основная идея, впервые развитая Онсагером, состоит в том, что затухание флуктуаций подчиняется законам макроскопических необратимых процессов. Очевидно, это может быть верным только по отношению

к функции $\hat{\phi}(\tau)$ и для не слишком малых флуктуационных отклонений.

Рассмотрим вначале случай одной переменной. Согласно основной идее Онсагера, положим

$$\frac{\partial y''(y', \tau)}{\partial \tau} = -\gamma y''(y', \tau). \quad (6.23)$$

Так как по определению $y''(y', 0) = y'$, это дает

$$y''(y', \tau) = y' \exp[-\gamma \tau]. \quad (6.24)$$

Подставляя это выражение в уравнение (6.11), получаем

$$\phi(\tau) = \overline{y^2} \exp[-\gamma \tau]. \quad (6.25)$$

Поскольку

$$\overline{y(t) y(t + \tau)} = \overline{y(t - \tau) y(t)}, \quad (6.26)$$

$\phi(\tau)$ безусловно является четной функцией τ . Однако решение (6.25) обладает ложным разрывом непрерывности первой производной при $\tau = 0$. Это является общей особенностью данного метода решения, которая нам встретится и в дальнейшем. Отсюда следует, что феноменологические законы типа (6.23) не имеют смысла вблизи точки $\tau = 0$.

Вывод соотношений Онсагера, если исключить введение принципа микроскопической обратимости, является просто распространением вышеприведенных рассуждений на случай нескольких переменных. Для определенности будем применять внутренние параметры α_i , использованные в § 4, в. Временная корреляционная функция выражается теперь в виде $\alpha_i(t) \alpha_j(t + \tau)$. Эти функции следует рассматривать как сглаженные функции, но ради простоты записи это не будет отмечаться какими-либо индексами. Мы не будем здесь подробно обсуждать принцип микроскопической обратимости. Ограничиваясь четными переменными, его можно выразить с помощью соотношения

$$\overline{\alpha_i(t) [\alpha_j(t + \tau) - \alpha_j(t)]} = \overline{\alpha_j(t) [\alpha_i(t + \tau) - \alpha_i(t)]}. \quad (6.27)$$

Первые члены в квадратных скобках являются обобщениями функции, определенной уравнением (6.10). Переходя к пределу, мы можем записать уравнение (6.27) в следующей очевидной форме:

$$\overline{\dot{\alpha}_i \alpha_j} = \overline{\alpha_j \dot{\alpha}_i}. \quad (6.28)$$

Обобщим теперь уравнение (4.23), используя (4.68). Это дает

$$\overline{\dot{\alpha}_i} = \sum_{k=1}^n L_{ik} \lambda_k, \quad (6.29)$$

где L_{ik} являются так называемыми феноменологическими коэффициентами. Подставляя (6.29) в (6.28) и учитывая полученный ранее результат (4.68), получаем соотношения взаимности Онсагера

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (6.30)$$

г. Флуктуационно-диссипационная теорема. Дадим теперь пример спектрального описания флуктуаций. Теорема, которую мы хотим доказать, утверждает, что момент второго порядка экстенсивного параметра можно выразить при помощи функции, описывающей необратимую реакцию системы на приложенную силу. Эта функция называется адмитансом (admittance) системы; займемся прежде всего ее определением.

Пусть имеется некоторая система, размеры которой настолько велики, что можно дать непротиворечивое определение относящихся к этой системе термодинамических величин. Система будет описываться обобщенным ансамблем, рассмотренным в § 1. Для простоты предположим, что $k = 1$. Флуктуирующий экстенсивный параметр обозначается символом X , сопряженный интенсивный параметр — символом P . В состоянии равновесия параметр P имеет одинаковое значение как для системы, так и для резервуара, в котором она находится. Предположим теперь, что P для резервуара меняется таким образом, что реакция системы имеет существенно необратимый характер. Сделаем, кроме того, следующие предположения:

а) резервуар обладает таким характеристическим временем релаксации, что он все время остается в состоянии равновесия, и мгновенное значение P имеет смысл;

б) резервуар очень велик по сравнению с системой, так что индуцированное изменение экстенсивного параметра не приводит к изменению мгновенного значения P для резервуара.

Для интенсивного параметра резервуара мы можем написать следующее выражение:

$$p(t) = P + \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \beta(\omega) \exp[i\omega t] d\omega. \quad (6.31)$$

Зависящую от времени реакцию системы можно выразить следующим соотношением:

$$x(t) = \bar{X} + \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(\omega) \exp[i\omega t] d\omega, \quad (6.32)$$

где \bar{X} обозначает среднее значение X , соответствующее значению P функции $p(t)$. Для достаточно малых амплитуд $\beta(\omega)$ амплитуда реакции пропорциональна $\beta(\omega)$. Поэтому мы можем определить

следующую функцию:

$$Y(\omega) = i\omega \frac{\alpha(\omega)}{\beta(\omega)}. \quad (6.33)$$

Эта функция называется адмитансом, или обобщенным импедансом системы. Не зависящая от времени сила будет в среднем индуцировать вполне определенное конечное значение $x(t)$. Полагая

$$p(t) = P + \Delta P, \quad p(t) - P \equiv \delta p(t) = \Delta P \int \delta(\omega) \exp[i\omega t] d\omega, \quad (6.34)$$

реакцию можно записать в виде

$$x(t) - \bar{X} \equiv \xi(t) = \Delta P \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\omega) \frac{Y(\omega)}{i\omega} \exp[i\omega t] d\omega. \quad (6.35)$$

Разлагая $Y(\omega)$ вблизи начала, имеем

$$Y(\omega) = \sum_{-\infty}^{+\infty} y_n \omega^n. \quad (6.36)$$

Очевидно, что если значение $\xi(t)$ ограничено, то для $n \leq 0$ все y_n должны быть равны нулю. Здесь опять мы не интересуемся высокочастотной частью спектра. Поэтому можем положить

$$Y(\omega) = \omega y_1 + O(\omega^2). \quad (6.37)$$

Отсюда при учете уравнения (6.35) имеем

$$y_1 = i \frac{\partial \bar{X}}{\partial P}. \quad (6.38)$$

Таким образом, в конечном итоге находим адмитанс системы

$$Y(\omega) = i\omega \frac{\partial \bar{X}}{\partial P} + O(\omega^2). \quad (6.39)$$

Важные аналитические свойства этой функции можно получить, исходя из требования, что реакция системы не должна зависеть от будущего поведения системы (теорема Крамерса — Кронига). Эти свойства мы не будем здесь обсуждать.

Вычислим, далее, среднее значение величины $\overline{\xi(\xi', \tau)}$. Для этого воздействуем на систему постоянной силой до момента $t = 0$, так что возникает значение $\bar{X} + \xi'$. В момент $t = 0$ сила резко изменяется, принимая значение P . Среднее значение в момент времени τ будет $\overline{\xi(\xi', \tau)}$. Строго говоря, точное значение $\bar{X} + \xi$ можно получить, только налагая на систему микроканонические ограничения. Если же на систему действует заданная сила, то это значение может быть только средним по ансамблю. Но с нашей макроскопической точки зрения мы не интересуемся малыми флуктуациями,

а большие флуктуации чрезвычайно маловероятны. Следовательно, мы можем заменить микроканонические условия приложенной силой. Искомую силу можно выразить следующим образом:

$$\delta p = \begin{cases} \delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{X}} \right) \xi' & \text{для } t < 0, \\ 0 & \text{для } t > 0, \end{cases} \quad (6.40)$$

или

$$\delta p = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\partial P}{\partial \bar{X}} \xi' \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\sqrt{\frac{\pi}{2}} \delta(\omega) + \frac{i}{\sqrt{2\pi\omega}} \right] \exp[i\omega t] d\omega, \quad (6.41)$$

где интеграл должен рассматриваться в смысле главного значения Коши. Реакция на эту силу, согласно уравнениям (6.32) и (6.33), есть

$$\xi(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\partial P}{\partial \bar{X}} \xi' \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{Y(\omega)}{i\omega} \left[\sqrt{\frac{\pi}{2}} \delta(\omega) + \frac{i}{\sqrt{2\pi\omega}} \right] \exp[i\omega t] d\omega, \quad (6.42)$$

или, с учетом (6.39),

$$\xi(t) = \frac{\xi'}{2} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial P}{\partial \bar{X}} \xi' \int_{-\infty}^{+\infty} Y(\omega) \omega^{-2} \exp[i\omega t] d\omega. \quad (6.43)$$

Поскольку $\overline{\xi(\xi', \tau)}$ должна быть четной функцией τ (принцип микроскопической обратимости), имеем ¹⁾

$$\overline{\xi(\xi', \tau)} = \begin{cases} \frac{\xi'}{2} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial P}{\partial \bar{X}} \xi' \int_{-\infty}^{+\infty} Y(\omega) \frac{\exp[i\omega\tau]}{\omega^2} d\omega, & (\tau > 0), \\ \frac{\xi'}{2} + \frac{1}{2\pi} \frac{\partial P}{\partial \bar{X}} \xi' \int_{-\infty}^{+\infty} Y(\omega) \frac{\exp[-i\omega\tau]}{\omega^2} d\omega, & (\tau < 0). \end{cases} \quad (6.44)$$

Далее, вообще говоря, можно написать

$$\overline{\xi(\xi', \tau)} = \xi(\tau) + \xi(-\tau) - \xi'. \quad (6.45)$$

Следовательно, для всех τ получаем

$$\overline{\xi(\xi', \tau)} = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial P}{\partial \bar{X}} \xi' \int_{-\infty}^{+\infty} [Y(\omega) + Y^*(\omega)] \frac{\exp[i\omega\tau]}{\omega^2} d\omega. \quad (6.46)$$

¹⁾ Мы опять ограничиваемся только четными переменными.

Подставляя (6.46) в уравнение (6.11), имеем

$$\varphi(\tau) = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial P}{\partial \bar{X}} \bar{\xi}^2 \int_{-\infty}^{+\infty} [Y(\omega) + Y^*(\omega)] \frac{\exp[i\omega\tau]}{\omega^2} d\omega. \quad (6.47)$$

Используя (1.57) и теорему Винера — Хинчина, получаем для спектральной плотности спонтанных флуктуаций

$$\sigma(\omega) = -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} [Y(\omega) + Y^*(\omega)] \frac{1}{\omega^2}. \quad (6.48)$$

Наконец, учитывая уравнение (6.16), находим выражение для среднеквадратичной флуктуации

$$\bar{\xi}^2 = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} [Y(\omega) + Y^*(\omega)] \frac{d\omega}{\omega^2}. \quad (6.49)$$

Уравнения (6.48) и (6.49) были получены Келленом и Гринем [54]. Они составляют содержание так называемой флуктуационно-диссипационной теоремы.

д. Молекулярная теория. Основанная на фундаментальных принципах молекулярная теория корреляций в пространстве и времени до сих пор еще не построена. Трудность заключается в том, что стационарное решение уравнения Лиувилля не может описывать корреляций во времени, тогда как необходимое нестационарное решение должно приводить к усредненной плотности в фазовом пространстве, описывающей термодинамически равновесные свойства ¹⁾. Вследствие этого ван Хов [57] сделал попытку рассмотреть проблему с другой точки зрения. Он исходил из формулы рассеяния Борна (которая является первым приближением) и определил пространственно-временную корреляционную функцию как фурье-образ дифференциального сечения рассеяния. Это дало ему возможность сделать важные выводы относительно свойств корреляционной функции. Дадим краткое изложение этой теории.

Формулу рассеяния Борна можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \epsilon} = \frac{m^3}{2\pi^2 \hbar^6} \frac{k}{k_0} W(u) \sum_{n_0} p_{n_0} \sum_n \left| \left[\sum_{j=1}^N \exp[iuq_j] \right]_{n_0} \right|^2 \times \\ \times \delta \left\{ k^2 - k_0^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (E_n - E_{n_0}) \right\}. \quad (6.50)$$

¹⁾ Интересная попытка в этом направлении была недавно предпринята Фордом [56].

Здесь m , \mathbf{k}_0 и $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{u}$ обозначают соответственно массу, начальный и конечный волновые векторы рассеиваемой частицы. Операторы \mathbf{q}_j представляют векторы, описывающие положения N частиц рассеивающей системы, начальное и конечное квантовые состояния которой n_0 и n обладают соответственно энергиями E_{n_0} и E_n . Квадратные скобки обозначают матричный элемент, а p_{n_0} — статистический вес начального состояния. Функция $W(u)$ определяется формулой

$$W(u) = \left\{ \int \exp[i\mathbf{u}\mathbf{r}] U(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\}^2. \quad (6.51)$$

Наряду с передаваемым импульсом $\hbar\mathbf{u}$ введем еще передаваемую энергию

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2(k_0^2 - k^2)}{2m}; \quad (6.52)$$

тогда можно написать

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega \partial \varepsilon} = AS(\mathbf{u}, \omega), \quad (6.53)$$

$$A = \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^5} \frac{k}{k_0} W(u), \quad (6.54)$$

$$S(\mathbf{u}, \omega) = \sum_{n_0} p_{n_0} \sum_n \left| \left[\sum_{j=1}^N \exp[i\mathbf{u}\mathbf{q}_j] \right]_{n_0}^n \right|^2 \delta\left(\omega + \frac{E_{n_0} - E_n}{\hbar}\right). \quad (6.55)$$

Корреляционная функция $G^{(2)}(\mathbf{r}, t)$ определяется при этом формулой

$$S(\mathbf{u}, \omega) = \frac{N}{2\pi} \int \int \exp[i(\mathbf{u} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] G^{(2)}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt, \quad (6.56)$$

или

$$G^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3 N} \int \exp[i(\omega t - \mathbf{u} \cdot \mathbf{r})] S(\mathbf{u}, \omega) d\mathbf{u} d\omega. \quad (6.57)$$

Из (6.55) и (6.57), осуществляя фурье-преобразование δ -функции, получаем

$$G^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3 N} \sum_{n_0} p_{n_0} \sum_n \sum_{l, j=1}^N \int d\mathbf{u} \exp[-i\mathbf{u} \cdot \mathbf{r}] \times \\ \times [\exp[-i\mathbf{u} \cdot \mathbf{q}_l]]_{n_0}^{n_0} \exp\left[\frac{iE_{n_0}t}{\hbar}\right] [\exp[i\mathbf{u} \cdot \mathbf{q}_j]]_{n_0}^n \exp\left[-\frac{iE_nt}{\hbar}\right]. \quad (6.58)$$

Вводя, далее, операторы в представлении Гейзенберга:

$$\mathbf{q}_j(t) = \exp\left[\frac{i\mathbf{H}t}{\hbar}\right] \mathbf{q}_j \exp\left[-\frac{i\mathbf{H}t}{\hbar}\right] \quad (6.59)$$

(где H обозначает гамильтониан системы), мы можем переписать уравнение (6.58) в виде

$$G^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3 N} \sum_{l, j=1}^N \int d\mathbf{u} \exp[-i\mathbf{u} \cdot \mathbf{r}] \times \\ \times \langle \exp[-i\mathbf{u} \cdot \mathbf{q}_l(0)] \cdot \exp[i\mathbf{u} \cdot \mathbf{q}_j(t)] \rangle, \quad (6.60)$$

где скобки обозначают среднее от ожидаемого значения соответствующего оператора, т. е.

$$\langle \dots \rangle = \sum_{n_0} p_{n_0} [\dots]_{n_0}^n. \quad (6.61)$$

При помощи теоремы о свертке, наконец, получаем

$$G^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{l, j=1}^N \int d\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r} + \mathbf{q}_l(0) - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{q}_j(t)) \right\rangle. \quad (6.62)$$

Соотношение (6.62) определяет $G^{(2)}(\mathbf{r}, t)$ исключительно при помощи пространственно-временных переменных при наличии правильной упорядоченности операторов, соответствующих различным моментам времени.

При $t=0$ все операторы коммутируют между собой. Следовательно, мы можем выполнить интегрирование, что дает

$$G^{(2)}(\mathbf{r}, 0) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{l, j}^N \delta[\mathbf{r} + \mathbf{q}_l(0) - \mathbf{q}_j(0)] \right\rangle, \quad (6.63)$$

или

$$G^{(2)}(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}) + \frac{1}{N} \sum_{l \neq j} \langle \delta(\mathbf{r} + \mathbf{q}_l - \mathbf{q}_j) \rangle = \delta(\mathbf{r}) + g^{(2)}(\mathbf{r}), \quad (6.64)$$

где $g^{(2)}(\mathbf{r})$ — парная функция распределения, обсуждавшаяся в § 5. Нетрудно теперь установить связь между общими формулами (6.53) — (6.56) и формулой рассеяния, применявшейся в § 5. Предположим, что начальная энергия значительно больше передаваемой энергии. Тогда для данного угла рассеяния передаваемый импульс не зависит от уносимой энергии. Поэтому, интегрируя уравнение (6.53) по энергии (или соответственно по ω), мы получим следующее выражение для дифференциального сечения на единицу телесного угла:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \varepsilon} d\varepsilon = \hbar A \int S(\mathbf{u}, \omega) d\omega = \\ = \hbar A N \int \exp[i\mathbf{u} \cdot \mathbf{r}] \delta(t) G^{(2)}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt = \\ = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 N W(u) \left\{ 1 + \int \exp[i\mathbf{u} \cdot \mathbf{r}] g^{(2)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\}, \quad (6.65)$$

причем мы использовали уравнения (6.56) и (6.64). Эта формула называется статическим приближением. Предположение, на котором основан ее вывод, всегда выполняется для так называемого когерентного рассеяния рентгеновских лучей и электронов (т. е. рассеяния, при котором атомное квантовое состояние остается неизменным). Действительно, нетрудно видеть, что уравнение (6.65) тождественно с рассматривавшимся ранее уравнением (5.17). Совершенно иная ситуация имеет место при рассеянии медленных нейтронов. В этом случае передаваемая энергия сравнима с начальной энергией или даже больше ее. Поэтому уравнение (6.65) несправедливо и необходимо учитывать полную корреляцию в пространстве и времени.

Прежде чем обсуждать эту проблему, дадим краткий обзор свойств корреляционной функции. В общем случае функция $G^{(2)}(\mathbf{r}, t)$ является комплексной и обладает, как может быть показано [57], эрмитовской симметрией, т. е.

$$G^{(2)}(-\mathbf{r}, -t) = [G^{(2)}(\mathbf{r}, t)]^*. \quad (6.66)$$

Комплексность функции $G^{(2)}(\mathbf{r}, t)$ отражает квантовые свойства системы. В классическом пределе операторы сводятся к коммутирующим c -числам, так что из уравнения (6.62) получаем

$$G^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \delta[\mathbf{r} + \mathbf{q}_i(0) - \mathbf{q}_j(t)] \right\rangle; \quad (6.67)$$

таким образом, $G^{(2)}(\mathbf{r}, t)$ всегда является действительной положительной величиной. Уравнение (6.67) имеет простой физический смысл. Оно дает плотность вероятности найти частицу в точке \mathbf{q}' , если известно, что она была в точке \mathbf{q} за t секунд до этого. Если пренебречь свойствами симметрии волновых функций и считать частицы принципиально различимыми (статистика Максвелла — Больцмана), то функция $G^{(2)}$ естественным образом расщепляется на часть $G_s^{(2)}$, описывающую корреляцию между положениями одной и той же частицы в различные моменты времени, и часть $G_d^{(2)}$, относящуюся к парам различных частиц. При $t = 0$ имеем

$$G_s^{(2)}(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}), \quad G_d^{(2)}(\mathbf{r}, 0) = g^{(2)}(\mathbf{r}). \quad (6.68)$$

Для достаточно больших значений r и $|t|$ асимптотически можно написать

$$\left\langle \sum_{i,j=1}^N \delta[\mathbf{q} + \mathbf{q}_i(0) - \mathbf{q}'] \delta[\mathbf{q}' - \mathbf{q}_j(t)] \right\rangle = \rho^{(1)}(\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \rho^{(1)}(\mathbf{q}'), \quad (6.69)$$

где

$$\rho^{(1)} = \left\langle \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{q}' - \mathbf{q}_j(t)] \right\rangle. \quad (6.70)$$

Следовательно, для жидкой или газообразной системы

$$G^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{q}' \rho^{(1)}(\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \rho^{(1)}(\mathbf{q}') = \rho, \quad (\mathbf{r}, |t| \rightarrow \infty). \quad (6.71)$$

Корреляция между парами частиц описывается разностью между $G^{(2)}(\mathbf{r}, t)$ и ее асимптотическим значением. Поэтому мы можем определить

$$G(\mathbf{r}, t) = G^{(2)}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{N} \int d\mathbf{q}' \rho^{(1)}(\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \rho^{(1)}(\mathbf{q}'). \quad (6.72)$$

Корреляцию можно характеризовать длиной r_c , так называемой корреляционной длиной, и временем релаксации t_c . Временное изменение G влияет на полное сечение рассеяния и угловое распределение только в том случае, если время t_1 , в течение которого рассеянная частица находится на корреляционной длине r_c , имеет величину порядка времени релаксации t_c . Согласно грубой оценке, для конденсированных фаз при обычных температурах отношение t_1/t_c для фотонов составляет 10^{-6} , для электронов ($\lambda \approx 1 \text{ \AA}$) оно равно 10^{-4} , для медленных нейтронов ≈ 1 , что находится в согласии с нашими предположениями.

е. Рассеяние медленных нейтронов ферромагнитными кристаллами. Наиболее интересным приложением идей, развитых в § 6, д, является исследование рассеяния медленных нейтронов ферромагнитными кристаллами [58]. Здесь мы дадим только краткое изложение этой теории.

Будем считать справедливой модель ферромагнетика Гейзенберга, согласно которой каждому атому приписывается спин заданной величины S^1 . Будем рассматривать только случай неполяризованных нейтронов. Решетка кристалла, по предположению, является решеткой типа Бравэ (одна частица на ячейку). Равновесные положения атомов в решетке будут обозначаться векторами \mathbf{R} , их действительные положения — векторами $\mathbf{q}_R = \mathbf{R} + \mathbf{w}$, результирующий спин электронного облака — вектором \mathbf{S}_R^2 . Обобщенное парное распределение (включающее спиновые переменные) можно теперь определить так:

$$\Gamma_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_R \sum_{R'} \left\langle \int \delta \mathbf{r}' S_{R'}^{\alpha}(0) \delta [\mathbf{r} + \mathbf{q}_{R'}(0) - \mathbf{r}'] \times \right. \\ \left. \times S_R^{\beta}(t) \delta [\mathbf{r} - \mathbf{q}_R(t)] \right\rangle, \quad (6.73)$$

¹⁾ Это предположение хорошо выполняется для железа ($S = 1$), но не справедливо для никеля.

²⁾ Принимается, что орбитальное движение электронов не дает вклада в магнитный момент атома.

где индексы $\alpha, \beta = x, y, z$ относятся к прямоугольным координатам в пространстве, а операторы определяются уравнением (6.59). Поскольку все атомы совершенно одинаковы, сумму по R' нетрудно вычислить; при этом остается только член, соответствующий $R' = 0$, и множитель N^{-1} сокращается. Предположим, далее, что не существует связи между положением атома \mathbf{q}_R и спином атома \mathbf{S}_R , что, по-видимому, является хорошим приближением. Тогда

$$\Gamma_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r}, t) = \sum_R \gamma_R^{\alpha\beta}(t) G_R^{(2)}(\mathbf{r}, t), \quad (6.74)$$

где $\gamma_R^{\alpha\beta}(t)$ — зависящая от времени функция, описывающая парное распределение спинов, определяемое формулой

$$\gamma_R^{\alpha\beta}(t) = \langle S_0^\alpha(0) S_R^\beta(t) \rangle. \quad (6.75)$$

Эта функция также в общем случае является комплексной и обладает эрмитовской симметрией. Вводя асимптотическое значение при $|t| \rightarrow \infty$, мы можем определить спиновую корреляционную функцию при помощи соотношений:

$$\gamma_R^{\alpha\beta}(t) = \gamma_R^{(2)\alpha\beta}(t) - \frac{\langle S^\alpha \rangle \langle S^\beta \rangle}{N^2}, \quad (6.76)$$

$$\lim_{|t| \rightarrow \infty} \gamma_R^{\alpha\beta}(t) = 0, \quad (6.77)$$

где $\mathbf{S} = \sum_R \mathbf{S}_R$ обозначает полный спин системы. Магнитное эффективное сечение рассеяния вычислено Халперном и Джонсоном [59]. Используя уравнение (6.74), получаем для магнитного неупругого рассеяния на поликристаллическом образце

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \varepsilon} = \left(\frac{2ge^2}{m_0 c^2} \right)^2 \frac{N}{3\pi\hbar} \frac{k}{k_0} |F(\mathbf{u})|^2 \sum_R \int dt \exp[i(\mathbf{u} \cdot \mathbf{R} - \omega t)] \gamma_R(t), \quad (6.78)$$

где спиновая корреляционная функция определяется формулой

$$\gamma_R(t) = \gamma_R^{(2)}(t) - \frac{|\langle \mathbf{S} \rangle|^2}{N^2} \quad (6.79)$$

и смещения атомов не учитываются. В уравнении (6.78) g — магнитный момент нейтрона, $e^2/m_0 c^2$ — классический радиус электрона, $F(\mathbf{u})$ — формфактор, нормированный условием $F(0) = 1$.

При произвольных значениях температуры спиновую корреляционную функцию можно оценить только качественно. Вычислить ее в явном виде удалось пока только в двух случаях: для температур, малых по сравнению с температурой Кюри T_c (при этом использовалась теория спиновых волн [58]), и вблизи температуры Кюри. Первая задача здесь рассматриваться не будет, вторая рассмотрена в § 7.

§ 7. Критические флуктуации (феноменологическая теория)

а. Введение. Давно известно, что в жидких или газообразных системах вблизи критической точки конденсации или (в бинарных смесях) вблизи точки расслоения наблюдается огромное увеличение интенсивности светового рассеяния, в особенности в направлении первоначального пучка. Это явление, которое впервые наблюдалось Альтшулем [60] и Везендонком [61], называется критической опалесценцией. Аналогичные явления в твердых телах были обнаружены только в последние годы [62—64]. Смолюховский [17] указал, что критическая опалесценция возникает вследствие увеличения флуктуаций локальной плотности или концентрации. Однако только Орнштейн и Цернике [65—67] выяснили, что главную роль играют пространственные корреляции локальных флуктуаций и что возникновение критической опалесценции обусловлено огромным увеличением корреляционной длины. Хотя физические концепции и конечный результат теории Орнштейна — Цернике, несомненно, правильны, вывод основных формул содержит целый ряд неясных и несогласованных моментов. Было сделано несколько попыток поставить эту теорию на более твердую основу. В настоящем параграфе мы займемся феноменологическим подходом к решению проблемы.

б. Теория Клейна — Тиссы. Хотя недостатки теории Орнштейна — Цернике были выявлены уже Ивоном [52], действительный прогресс в теории критической опалесценции связан с именами Клейна и Тиссы [68]. Общую основу их метода расчета составляет теория флуктуаций внутренних параметров, развитая в § 4, в. Мы должны только найти правильное определение этих параметров применительно к рассматриваемой проблеме. Это можно сделать следующим образом. Разделим нашу систему на ячейки одинаковых размеров и одинаковой формы, которые, таким образом, составляют регулярную пространственную решетку. Ради простоты рассмотрим кубическое размещение кубических ячеек. Положение ячейки определяется вектором k :

$$k = k_1 j_1 + k_2 j_2 + k_3 j_3, \quad (7.1)$$

где k_1, k_2, k_3 принимают целые значения от 0 до $n-1$ (если имеется n^3 ячеек), а j_1, j_2, j_3 являются единичными векторами, определяющими элементарные перемещения в решетке. Определим теперь внутренние параметры z_k как значения экстенсивного параметра X_i для ячейки k , или, более точно,

$$z_k = X_{ik} - \bar{X}_i, \quad (7.2)$$

где \bar{X}_i обозначает равновесное значение X_i для всей системы в целом. Тогда вероятность найти набор значений $\{z_k\}$, согласно уравнениям (4.58) и (4.61), есть

$$W(z_k) = C \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_k \sum_l a_{kl} z_k z_l \right], \quad (7.3)$$

где

$$a_{kl} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z_k \partial z_l}, \quad (7.4)$$

причем система предполагается замкнутой. Следовательно,

$$\sum_k z_k = 0. \quad (7.5)$$

Однако это ограничение не является обязательным и наш конечный результат не зависит от специального выбора функции Массье — Планка.

Собственные значения λ_m и собственные векторы ξ_m квадратичной формы, входящей в (7.3), определяются из уравнения

$$\sum_l a_{kl} \xi_{lm} = \lambda_m \xi_{km}, \quad (7.6)$$

что дает

$$\lambda_m = \sum_l a_{kl} \exp \left[\frac{2\pi i}{n} m(l-k) \right], \quad (7.7)$$

$$\xi_{lm} = \frac{1}{n^{1/2}} \exp \left[\frac{2\pi i}{n} lm \right], \quad (7.8)$$

где

$$\sum_k \xi_{km} \xi_{km'} = \delta_{mm'}. \quad (7.9)$$

Уравнение (7.7) можно упростить, если мы примем

$$\begin{aligned} a_{kk} &= a_0, & a_0 > 0 \text{ (все } k), \\ a_{kl} &= a_1 & (k, l \text{ — ближайшие соседи}), \\ a_{kl} &= 0 & (\text{в остальных случаях}). \end{aligned} \quad (7.10)$$

Тогда

$$\lambda_m = a_0 + 2a_1 \sum_{i=1}^3 \cos \frac{2\pi}{n} m_i. \quad (7.11)$$

В § 6, в уже отмечалось, что квадратичная форма, входящая в (7.3), является положительно определенной. Это непосредственно следует из соображений устойчивости. Следовательно, в критической точке форма

$$\frac{1}{2} \sum_k \sum_l a_{kl} z_k z_l$$

должна быть положительно полуопределенной, так как мы при этом находимся на пределе устойчивости. Собственное значение, обращающееся в нуль, есть λ_0 , так как если $\lambda_m = 0$ при $m \neq 0$, то с необходимостью существует некоторое $\lambda_m < 0$, что противоречит предыдущему требованию. Таким образом, в критической точке

$$\lambda_0 = a_0 + 6a_1 = 0. \quad (7.12)$$

Далее, вычислим корреляционный коэффициент

$$g_{kl} = \frac{\overline{z_k z_l}}{(\overline{z_k^2} \overline{z_l^2})^{1/2}}. \quad (7.13)$$

Из уравнения (4.64) имеем

$$\overline{z_k z_l} = \frac{|A|_{kl}}{|A|}, \quad (7.14)$$

где $|A|$ есть определитель с элементами a_{kl} . Поскольку из (7.10) следует, что $|A|_{kk} = |A|_{ll}$ для всех k, l , получаем

$$g_{kl} = \frac{|A|_{kl}}{|A|_{ll}}. \quad (7.15)$$

Обозначим теперь

$$f_{kl} = -\frac{a_{kl}}{a_{kk}}. \quad (7.16)$$

Эта величина есть среднее значение z_k , когда $z_l = 1$, а все остальные переменные равны нулю. По предположению (7.10), величина f_{kl} отлична от нуля только в том случае, когда k и l являются ближайшими соседями. Следовательно, можно считать, что эта величина непосредственно характеризует степень коррелированности ячеек k и l . Но из (7.15) и (7.16) имеем

$$\begin{aligned} \sum_{m \neq k, l} f_{km} g_{ml} &= - \sum_{m \neq k, l} \frac{a_{km} |A|_{ml}}{a_{kk} |A|_{ll}} = \\ &= - \frac{1}{a_{kk} |A|_{ll}} \left(\sum_m a_{km} |A|_{ml} - a_{kk} |A|_{kl} - a_{kl} |A|_{kl} \right) = \\ &= - \frac{|A|_{kl}}{a_{kk} |A|_{ll}} + g_{kl} - f_{kl} = \\ &= g_{kl} - f_{kl} \quad (\text{для } k \neq l). \end{aligned} \quad (7.17)$$

Фиксируем значение l и опустим в дальнейшем этот индекс. Тогда конечный результат можно записать следующим образом:

$$g_k = f_k + \sum_{m \neq k} f_{km} g_m. \quad (7.18)$$

Это соотношение показывает, что корреляционный коэффициент можно представить в виде суммы двух членов. Первый описывает прямое взаимодействие между ближайшими соседями.

Второй (сумма) выражает действие g_{lm} ячейки l на все другие ячейки m , для которых прямое взаимодействие f_{km} с ячейкой k отлично от нуля.

Переопределим f_k и g_k , поделив их на объем одной ячейки v , а затем перейдем к континууму. При этом будем иметь

$$g(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) + \int f(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) g(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (7.19)$$

Мы получили таким образом интегральное уравнение Орнштейна — Цернике. Функцию $f(\mathbf{r})$ обычно называют прямой корреляционной функцией. Из наших предположений следует, что $f(\mathbf{r})$ является изотропной функцией скалярного расстояния r , отличной от нуля только при достаточно малых значениях r .

Обсуждением математических свойств и особенностей уравнения (7.19) мы займемся в § 8. Отметим здесь только основной результат. Как показали Орнштейн и Цернике [66, 67], при некоторых условиях уравнение (7.19) можно преобразовать в дифференциальное уравнение, асимптотическим решением которого является функция

$$g(r) = A \frac{\exp[-\kappa r]}{r}, \quad (7.20)$$

где

$$\kappa^2 = \frac{2(1-F)}{\varepsilon}, \quad F = \int f(r) dr, \quad \varepsilon = \frac{1}{3} \int r^2 f(r) dr. \quad (7.21)$$

Формула (7.20) показывает, что выше критической точки ($\kappa > 0$) корреляция локальных флуктуаций экспоненциально падает при увеличении расстояния между ними. Однако в критической точке из (7.12) и (7.16) имеем

$$F = \sum_l f_{ll} = -\frac{6a_1}{a_0} = 1 \quad (7.22)$$

и, следовательно, $\kappa = 0$. Поэтому в этом случае $g(r) \sim 1/r$, т. е. является функцией, выражающей далекий характер корреляций. Определяя корреляционную длину r_c как κ^{-1} , мы видим, что в критической точке она становится бесконечной. Это увеличение корреляционной длины приводит к различным явлениям критического рассеяния. В качестве примера мы в следующем пункте рассмотрим подробнее критическое рассеяние нейтронов в ферромагнитных кристаллах при температурах, близких к точке Кюри.

Однако прежде чем перейти к этому вопросу, сделаем несколько замечаний относительно феноменологического метода. Его общие основы уже обсуждались ранее. По сравнению с первоначальной теорией Орнштейна — Цернике в работе Клейна и Тиссы сделан шаг вперед в двух отношениях. Во-первых, пока-

зано, что теория не является в строгом смысле молекулярной, а оперирует с некоторыми усредненными величинами. Во-вторых, вполне однозначно определена прямая корреляционная функция $f(r)$, причем основные ее свойства непосредственно следуют из определения и предположений, сделанных при построении модели [см. (7.10)]. Вместе с тем, не следует забывать, что приведенный выше вывод соотношения (7.20) имеет по крайней мере два слабых момента. Во-первых, модель ячеек, на которой основан вывод, кажется очень искусственной, в особенности для жидких систем. Важная роль, которую играет модель в построении математического формализма, не отражает каких-либо действительных особенностей этой проблемы. Во-вторых, переход к непрерывному континууму при получении уравнений (7.19) и (7.20) является чисто формальной операцией. Поэтому вопрос о молекулярном смысле функций $g(r)$ и $f(r)$ остается открытым. Этот вопрос, очевидно, нельзя решить феноменологическим методом; нам приходится мириться с этим недостатком теории, пока речь идет о рассеянии видимого света. Однако положение оказывается в высшей степени неудовлетворительным, если мы хотим воспользоваться этим методом при рассмотрении явлений рассеяния в тех случаях, когда длина волны по порядку величины близка к атомным размерам (рентгеновские лучи, электроны, нейтроны). Мы примем, что функцию $g(r)$ на больших расстояниях можно отождествить с молекулярной корреляционной функцией, хотя для обоснования этого предположения необходимо воспользоваться самой молекулярной теорией.

Заметим, наконец, что иной феноменологический подход к проблеме критических флуктуаций был развит Ландау и Лифшицем [38]. Эту теорию мы здесь обсуждать не будем, и читателю следует обратиться к соответствующей литературе.

в. Критическое рассеяние нейтронов. Рассмотрим критическое рассеяние нейтронов в ферромагнитном кристалле вблизи точки Кюри. Следуя ван Хову [58], мы используем результаты предыдущего пункта, обобщив их так, чтобы можно было описывать и временные корреляции. Как указывалось выше, это можно сделать только на основе феноменологического метода. Однако на последнем этапе вывода мы используем также и некоторые молекулярные соображения, чтобы нагляднее представить себе физическую картину.

Величины z_i , о которых мы говорили в предыдущем пункте, определяются теперь как магнитные моменты ячеек M_j . Тогда при выполнении условий (7.10) уравнение (7.3) можно записать так:

$$W(M) = C \exp \left[-\frac{1}{2} a_0 \sum M \cdot M - a_1 \sum M_j \cdot M_{j'} \right], \quad (7.23)$$

где первая сумма распространяется на все ячейки, а вторая — на все пары соседних ячеек. Согласно нашему предположению, сделанному в конце § 7, б, корреляцию между ячейками, разделенными расстоянием $r \gg v^{1/3}$, можно описать мгновенной корреляционной функцией, определенной в § 5, а. Иначе говоря, корреляция между ячейками должна описываться соотношением:

$$\langle M_j M_l \rangle = \left(\frac{2\beta v}{v_0} \right)^2 \gamma(r), \quad (7.24)$$

где v_0 — объем ячейки кристалла, а $\beta = \hbar e / 2m_0 c$ — магнетон Бора.

Решение (7.20) можно записать в виде

$$\gamma(r) = \frac{v_0 S(S+1)}{4\pi r_1^2 r} \exp[-\kappa r]. \quad (7.25)$$

Величину r_1 можно выразить через параметр a_1 и размеры ячейки v , но это соотношение является, очевидно, чисто формальным и рассматриваться не будет. С другой стороны, мы знаем общее соотношение

$$(\kappa r_1)^2 = \frac{\chi_1}{\chi}, \quad (7.26)$$

где χ — восприимчивость при температуре T , а χ_1 — восприимчивость при той же температуре, но в отсутствие обменного взаимодействия между спинами, т. е. чисто парамагнитная восприимчивость. Соотношение (7.26) будет выведено ниже на основе молекулярных представлений.

При получении временной зависимости $\gamma(r, t)$ мы принимаем, что система является инвариантной относительно операции одновременного поворота всех спинов. Это значит, что феноменологические уравнения термодинамики необратимых процессов не содержат никакой связи между намагнитченностью и другими макроскопическими величинами. Уравнение для плотности намагнитченности $\mathcal{M}(q, t)$ записывается в виде

$$\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial t} = \frac{\lambda}{\chi} \Delta \mathcal{M}, \quad (7.27)$$

где λ является феноменологической константой, которая связана со скоростью возникновения энтропии на единицу объема соотношением

$$\sigma = \frac{\lambda}{T\chi^2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial \mathcal{M}_\alpha}{\partial x_\beta} \right)^2. \quad (7.28)$$

Из теории диффузии известно [69], что уравнение (7.27), имеющее вид уравнения диффузии, можно решить при помощи преобразования Фурье. В результате получается временной фактор вида $\exp[-\Lambda k^2 t]$, где k — волновой вектор, а $\Lambda = \lambda/\chi$. Поскольку зависимость от времени выражается при этом множителем в пред-

ставлении Фурье, мы можем вычислить (7.25) при помощи преобразования Фурье:

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp[-\Lambda k^2 t] \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{k} = \frac{1}{(4\pi\Lambda t)^{3/2}} \exp\left[-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}{4\Lambda t}\right]. \quad (7.29)$$

Таким образом получаем

$$\gamma(r, t) = \frac{v_0 S(S+1)}{4\pi r_1^2} \frac{1}{(4\pi\Lambda/t)^{3/2}} \int \exp\left[-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2}{4\Lambda|t|} - \kappa r'\right] \frac{d\mathbf{r}'}{r'}, \quad (7.30)$$

или

$$\gamma(r, t) = \frac{v_0 S(S+1)}{4\pi r_1^2 r} \phi\left[\kappa(4\Lambda|t|)^{1/2}, r(4\Lambda|t|)^{-1/2}\right], \quad (7.31)$$

где

$$\phi(v, w) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp[-w^2] \int \exp[-x^2 - vx] \operatorname{sh}(2wx) dx, \quad (7.32)$$

или

$$\begin{aligned} \phi(v, w) = \exp\left[\frac{1}{4}v^2 - vw\right] \operatorname{Erf}\left(\frac{1}{2}v - w\right) - \\ - \exp\left[\frac{1}{4}v^2 + vw\right] \operatorname{Erf}\left(\frac{1}{2}v + w\right). \end{aligned} \quad (7.33)$$

Для малых t это дает

$$\phi(v, w) \approx \exp[-vw], \quad (w \gg 1, \quad w \gg v), \quad (7.34)$$

в то время как для больших t получаем

$$\phi(v, w) \approx \frac{4}{\sqrt{\pi} v^2} w \exp[-w^2] \quad (v \gg 1, \quad v \gg w). \quad (7.35)$$

Из (7.31) и (7.35) можно видеть, что производная $\gamma(r, t)$ по времени вновь имеет при $t=0$ ложный разрыв, обсуждавшийся ранее в § 6, б. Более подробное исследование [58] показывает, что для $r \gg r_0$ можно применять асимптотическую формулу (7.34). Следовательно,

$$\gamma(r, t) \approx \gamma(r, 0) \quad (r \gg r_0). \quad (7.36)$$

Таким образом, сечение рассеяния для монокристалла выражается следующим образом

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \epsilon} = \left(\frac{2ge^2}{m_0 c^2}\right)^2 \frac{2N}{3\pi\hbar} S(S+1) \frac{k}{k_0} |F(u)|^2 \times \\ \times \sum_{\tau} \frac{1}{r_1^2 [|\mathbf{u} - \boldsymbol{\tau}|^2 + \kappa^2]} \frac{\Lambda |\mathbf{u} - \boldsymbol{\tau}|^2}{\Lambda^2 |\mathbf{u} - \boldsymbol{\tau}|^4 + \omega^2}, \end{aligned} \quad (7.37)$$

где $\boldsymbol{\tau}$ обозначает вектор обратной решетки. Это уравнение показывает, что критическое рассеяние происходит, во-первых,

в области малых углов ($\tau = 0$) и, во-вторых, вблизи углов, удовлетворяющих условиям Брэгга ($|\mathbf{u} - \boldsymbol{\tau}| \ll v_0'/s$). В поликристаллических образцах второй эффект сильно ослабляется вследствие соответствующего усреднения и далее рассматриваться не будет. Поэтому опустим все члены с $\tau \neq 0$. При $T \rightarrow T_c$ как χ , так и Λ стремятся к нулю. Поэтому передача энергии становится очень малой и мы имеем дело практически с упругим рассеянием, когда \mathbf{u} не зависит от передаваемой энергии. Вводя интенсивности и новую постоянную A , полагая (для области малых углов) $F(u) = 1$ и интегрируя уравнение (7.37) по энергии, получаем в конечном итоге

$$I = I_0 \frac{A}{r_1^2} \frac{\pi}{k^2 + x^2}, \quad (7.38)$$

что является фурье-образом от не зависящей от времени спиновой корреляционной функции (7.25). Таким образом, при данных условиях временной фактор влияет только на спектр энергии рассеяния.

Обсудим теперь молекулярный аспект теории. Соотношение между среднеквадратичной флуктуацией полной намагниченности и восприимчивостью при $T > T_c$ следует непосредственно из общей теории, развитой в § 1, 6. Имея в виду, что в нашем случае сопряженным интенсивным параметром является напряженность магнитного поля H , так что восприимчивость, отнесенная на один спин, определяется формулой

$$\chi = N^{-1} \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H}, \quad (7.39)$$

мы получаем, поскольку $(\bar{M})_{H=0} = 0$:

$$\bar{M}^2 = 3kTN\chi. \quad (7.40)$$

Далее, установим связь между среднеквадратичной флуктуацией и спиновой корреляционной функцией. Магнитный момент определяется соотношением

$$\mathbf{M} = -2\beta \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i. \quad (7.41)$$

Поэтому

$$\begin{aligned} \bar{M}^2 - |\langle \mathbf{M} \rangle|^2 &= 4\beta^2 \left\langle \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \sum_j \mathbf{S}_j \right\rangle - 4\beta^2 |\langle \sum_i \mathbf{S}_i \rangle|^2 = \\ &= 4\beta^2 N \bar{S}^2 - 4\beta^2 N^2 S_T^2 + 4\beta^2 \sum_{i \neq j} \langle \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \rangle, \end{aligned} \quad (7.42)$$

где

$$\bar{S}^2 = S(S+1), \quad S_T = N^{-1} \langle \sum_i S_i \rangle. \quad (7.43)$$

По определению имеем

$$\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle = S_T^2 + [\langle \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \rangle - S_T^2] = S_T^2 + \gamma_{ij}. \quad (7.44)$$

При $T > T_c$ имеем $S_T = 0$. Следовательно, мы можем сразу написать конечный результат

$$\bar{M}^2 = 4\beta^2 NS(S+1) + 4\beta^2 \sum_{i \neq j} \gamma_{ij} = \quad (7.45)$$

$$= 4\beta^2 NS(S+1) + 4\beta^2 N \sum_{R \neq 0} \gamma_R(0). \quad (7.46)$$

В дальнейшем удобно использовать отношение сечений полного и парамагнитного рассеяний. Последняя величина дается выражением

$$\sigma_p(u) = \frac{1}{N} \frac{d\sigma_p}{d\Omega} = \frac{2}{3} \left(\frac{ge^2}{m_0 c^2} \right)^2 |F(u)|^2 S(S+1). \quad (7.47)$$

Отношение выражается формулой

$$\sigma_c(u, T) = \frac{\sigma(u, T)}{\sigma_p(u)} = \sum_R \frac{\gamma_R(0)}{S(S+1)} \exp[iu \cdot R]. \quad (7.48)$$

До сих пор мы определяли $\gamma_R(0)$ только для узлов решетки. Непрерывную функцию $\gamma(r)$ можно ввести формально на основе следующего рассуждения [70]. Сначала записываем сумму в (7.48) в виде интеграла, используя δ -функции. Это дает

$$\sum_R \gamma_R(0) \exp[iu \cdot R] = \sum_R \int \gamma(r) \exp[iu \cdot r] \delta(R - r) dr. \quad (7.49)$$

Далее, применяя фурье-представление δ -функции и суммируя по узлам решетки, получаем

$$\delta(R - r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp[it(R - r)] dt, \quad (7.50)$$

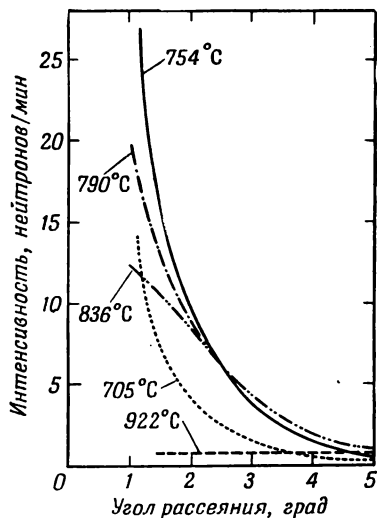
$$\sum_R \exp[it \cdot R] = (2\pi)^3 \prod_{i=1}^3 \delta(b_i - 2\pi l_i), \quad (7.51)$$

где $t = \sum_{i=1}^3 b_i \tau_i$ (τ_i являются основными векторами обратной решетки, а l_i — целые числа) и, наконец,

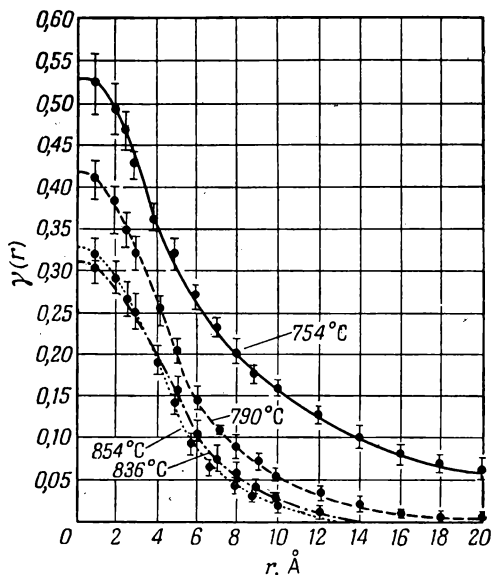
$$\sum_R \gamma_R(0) \exp[iu \cdot R] = \frac{1}{v_0} \sum_{\tau} \int \exp[i(u - 2\pi\tau)r] \gamma(r) dr, \quad (7.52)$$

где τ — вектор в пространстве обратной решетки. Усредняя по всем ориентациям и вновь опуская все члены с $\tau \neq 0$, находим

$$u\sigma_c(u, T) = \frac{4\pi}{v_0 S(S+1)} \int_0^\infty r \gamma(r) \sin(ur) dr, \quad (7.53)$$



Ф и г. 3. Критическое рассеяние нейтронов в железе вблизи температуры Кюри в области малых углов (по Уилкинсону и Шулли).



Ф и г. 4. Зависимость спиновой корреляционной функции от расстояния r для различных температур при критическом рассеянии нейтронов в железе (по Гершу, Шулли и Уилкинсону).

что является аналогом формулы (5.21). Применяя обращение Фурье к (7.53), получаем

$$r\gamma(r) = \frac{v_0 S(S+1)}{2\pi^2} \int u \sigma_c(u, T) \sin(ur) du. \quad (7.54)$$

Следовательно, дальнотействующую часть $\gamma(r)$ можно вычислить, зная сечение рассеяния на малые углы. Вводя в уравнение (7.46) непрерывную функцию $\gamma(r)$ и используя (7.40), получаем

$$\begin{aligned} \frac{4\pi}{v_0 S(S+1)} \int_0^\infty r^2 \gamma(r) dr &= \\ &= \frac{M^2}{4\beta^2 N S(S+1)} = \frac{\chi}{\chi_1}, \quad (7.55) \end{aligned}$$

причем

$$\chi_1 = (2\beta)^2 \frac{S(S+1)}{3kT} \quad (7.56)$$

есть парамагнитная восприимчивость при той же температуре. Подставляя (7.25) в (7.55), получаем соотношение (7.26).

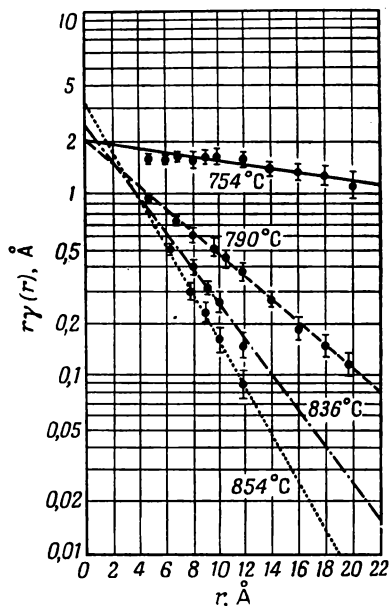
Критическое рассеяние нейтронов впервые наблюдали Павлевский и Юз [71] при измерении прохождения пучка, затем Уилкинсон и Шулл [62, 70] в области малых углов и Лоувде [72] при углах, соответствующих условиям Брэгга. На фиг. 3—5 показаны некоторые результаты измерений Уилкинсона и Шулла.

Однако недавние измерения Эриксон-Галула [73]¹⁾ показывают, что эти результаты нуждаются в значительном количественном уточнении.

§ 8. Критические флуктуации (молекулярная теория)

а. Введение. Теория критических флуктуаций Орнштейна — Цернике первоначально строилась как молекулярная теория.

¹⁾ Я чрезвычайно обязан г-же Эриксон-Галула, предоставившей мне возможность ознакомиться с рукописью ее диссертации до опубликования.



Фиг. 5. Зависимость $r\gamma(r)$ от r для различных температур при критическом рассеянии нейтронов в железе (по Гершу, Шулли и Уилкинсону).

Действительно, некоторые из результатов этой теории (например, интеграл сжимаемости) справедливы для молекулярных функций распределения. Но в общем случае это неверно. В предыдущем параграфе мы показали, что теорию Орнштейна — Цернике по существу следует рассматривать как теорию некоторого промежуточного типа, хотя ее и можно строго обосновать на основе молекулярной теории. Именно этой задачей мы и займемся в настоящем параграфе.

Основные трудности связаны с определением корреляционной функции $g(r)$ и прямой корреляционной функции $f(r)$. В своих рассуждениях Орнштейн и Цернике использовали такие свойства корреляционной функции, которых молекулярная корреляционная функция вообще иметь не может. Поэтому эта функция должна быть определена иначе. Эту задачу мы можем решить, вводя сглаженную корреляционную функцию $\hat{g}(r)$; по существу мы должны использовать метод, развитый в § 5. Правильное определение прямой корреляционной функции представляет значительно большие трудности. Первоначальное определение, в дальнейшем использованное Розенфельдом [74] и Пирсоном и Рашбруком [75], фактически совпадает с тем, которое было приведено при рассмотрении теории Клейна — Тиссы. Однако в молекулярной области, по-видимому, невозможно дать математически удовлетворительное определение даже с помощью сглаженных функций.

Вместе с тем данное ранее определение не укладывается в рамки общей статистической механики, что ставит под сомнение правильность самого обоснования теории. Эту трудность вполне ясно осознавали уже Орнштейн и Цернике.

Поэтому некоторые авторы [46, 76, 77] предпочитали определять f через g .

При этом, однако, мы попадаем в довольно странное положение, так как, исходя из наличия двух неизвестных функций, мы получаем приближенные решения для обеих функций.

Ниже мы дадим иной вывод [78], который полностью основан на исходных принципах статистической механики.

Наконец, мы хотим подчеркнуть, что слабость первоначальной теории Орнштейна — Цернике нетрудно понять, если учесть существовавший в те времена разрыв между их основными концепциями и общим уровнем статистической механики. Действительно, их идеи были систематически развиты только двадцать лет спустя Кирквудом [79] и Ивоном [80].

6. Интегральное уравнение Орнштейна — Цернике. Ради простоты рассмотрим жидкую однокомпонентную систему. Будем исходить из средних квадратов фурье-компонент плотности, опреде-

ляемых формулой

$$\eta(\mathbf{u}) = \sum_{i=1}^N \exp[i\mathbf{u} \cdot \mathbf{q}_i]. \quad (8.1)$$

С самого начала опустим коротковолновую часть спектра, полагая

$$\widehat{|\eta|^2} = |\eta|^2 \exp\left[-\frac{u^2}{4a}\right], \quad (8.2)$$

где a является постоянной. При помощи этой величины мы определим фурье-компоненту сглаженной корреляционной функции, а именно:

$$\overline{N\rho\alpha}(\mathbf{u}) = \widehat{|\eta|^2} - \overline{N} \exp\left[-\frac{u^2}{4a}\right]. \quad (8.3)$$

В критической области амплитуды плотности резко возрастают при увеличении длины волны. Уравнение (8.3) выражает линейную зависимость между этим увеличением и соответствующим увеличением корреляционных амплитуд. Как мы знаем, такое увеличение в физическом пространстве проявляет себя как дальнедействующая корреляция. В самой критической точке корреляционная длина становится бесконечной (для бесконечно большой системы). Построим теперь другую функцию при помощи величины (8.2). Определим функцию $\beta(\mathbf{u})$ следующим образом:

$$\beta(\mathbf{u}) = \frac{\widehat{(|\eta|^2/\overline{N})} - \exp\left[-\frac{u^2}{4a}\right]}{1 + (\widehat{|\eta|^2/\overline{N}}) - \exp\left[-\frac{u^2}{4a}\right]}. \quad (8.4)$$

Очевидно, что для малых амплитуд имеем просто $\beta(\mathbf{u}) \sim \alpha(\mathbf{u})$. Но для быстро возрастающей амплитуды плотности это уже неверно, так как $\beta(\mathbf{u})$ в этом случае стремится к единице. Следовательно, дальние корреляции в физическом пространстве нельзя описать фурье-образами от $\beta(\mathbf{u})$, которые мы обозначим $\hat{f}(\mathbf{r})$. Иными словами, уравнение (8.4) определяет $\hat{f}(\mathbf{r})$ как „короткодействующую“ функцию, обращающуюся в нуль уже на расстоянии нескольких межмолекулярных расстояний¹⁾. Из определения следует, что $\hat{f}(\mathbf{r})$ является изотропной функцией, если то же самое справедливо для сглаженной корреляционной функции $\hat{g}(\mathbf{r})$ — фурье-образа от $\alpha(\mathbf{u})$. Мы будем рассматривать $f(\mathbf{r})$ как прямую корреляционную функцию.

¹⁾ Эти свойства функции $\beta(\mathbf{u})$ имеют большое сходство со свойствами так называемого „белого спектра“ в теории случайных процессов (см. § 6, а).

Отличие вышеприведенного определения прямой корреляционной функции от первоначального определения Орнштейна — Цернике связано прежде всего со статистикой. С физической точки зрения различие значительно менее важно. В обоих случаях функция описывает близкие корреляции, которые сильно зависят от частного вида межмолекулярных сил. Наоборот, дальние корреляции имеют чисто статистический характер и не зависят от конкретных свойств этих сил, что объясняет общую справедливость формализма Орнштейна — Цернике.

Разрешая уравнение (8.4) относительно $\widehat{|\eta|^2}$ и подставляя результат в уравнение (8.3), находим

$$\bar{\rho}\alpha(u) = \frac{\beta(u)}{1 - \beta(u)}, \quad (8.5)$$

что после обратного преобразования Фурье дает

$$\bar{\rho}\hat{g}(r) = \hat{f}(r) + \rho \int \hat{g}(r-s) \hat{f}(s) ds. \quad (8.6)$$

Мы получили интегральное уравнение Орнштейна — Цернике, связывающее сглаженную и прямую корреляционные функции. Необходимо отметить, что все величины, входящие в это уравнение, достаточно хорошо определены в рамках молекулярной теории.

в. Дифференциальное уравнение. Интегральное уравнение (8.6) нельзя решить непосредственно, так как явный вид функций $\hat{g}(r)$ и $\hat{f}(r)$ неизвестен. Однако мы знаем те свойства обеих функций, которые следуют из их определения. Этого достаточно для того, чтобы найти асимптотическое решение ($r \rightarrow \infty$) для $g(r)$, выраженное через некоторые интегралы от $\hat{f}(r)$. Согласно Орнштейну и Цернике [66, 67], это можно сделать, если преобразовать (8.6) в дифференциальное уравнение, для которого асимптотическое решение нетрудно получить. Необходимо помнить, что последующий вывод относится только к окрестности критической точки.

Перечислим вначале необходимые нам в дальнейшем свойства функций $\hat{g}(r)$ и $\hat{f}(r)$.

а) $\hat{g}(r)$ есть нигде не отрицательная монотонно убывающая функция, конечная при $r=0$ и стремящаяся к нулю при $r \rightarrow \infty$.

б) В условиях, близких к критическим, $\hat{g}(r)$ становится дальнедействующей функцией.

в) $\hat{f}(r)$ всегда является близкодействующей функцией, которая существенно отличается от нуля только на протяжении нескольких межмолекулярных расстояний.

г) Как $\hat{g}(r)$, так и $\hat{f}(r)$ являются изотропными функциями, зависящими только от скалярного расстояния r .

Эти свойства непосредственно следуют из данных выше определений и из общей теории, развитой в § 5. Разложим теперь в уравнении (8.6) функцию $g(|r-s|)$ под интегралом в степенной ряд вблизи точки $s=0$. В соответствии со свойствами „а“ и „в“ мы вправе оставить при этом только члены второго порядка малости. Имея в виду, что все интегралы вида

$$\int \int \int_{-\infty}^{+\infty} x^l y^m z^n f(r) dx dy dz \quad (8.7)$$

обращаются в нуль, если одно или больше из чисел l, m, n являются нечетными, и полагая

$$F = \int \hat{f}(r) dr, \quad (8.8)$$

$$\varepsilon^2 = \int r^2 \hat{f}(r) dr, \quad (8.9)$$

получаем

$$\Delta \hat{g}(r) - \kappa^2 \hat{g}(r) = -\frac{6}{\rho \varepsilon^2} \hat{f}(r), \quad (8.10)$$

где

$$\kappa^2 = \frac{6(1-F)}{\varepsilon^2}. \quad (8.11)$$

Уравнение (8.10) как раз и является необходимым нам дифференциальным уравнением для корреляционной функции. Поскольку мы знаем решение соответствующего однородного уравнения, уравнение (8.10) можно решить методом вариации постоянных. При граничных условиях, определяемых свойством „а“, получаем следующее решение:

$$\begin{aligned} \hat{g}(r) = & \frac{6 \exp[-\kappa r]}{\rho \varepsilon^2 \kappa r} \int_0^r s f(s) \operatorname{sh}(\kappa s) ds + \\ & + \frac{6 \operatorname{sh}(\kappa r)}{\rho \varepsilon^2 \kappa r} \int_r^\infty s f(s) \exp[-\kappa s] ds. \end{aligned} \quad (8.12)$$

Чтобы получить асимптотическое решение, заметим, что из уравнений (5.48) и (8.5) следует

$$F = \int f(r) dr = 1 - \frac{1}{kT} \frac{\partial P}{\partial \rho}. \quad (8.13)$$

В критической точке $\kappa=0$; следовательно, в интересующей нас области κ можно рассматривать как очень малую величину ($\kappa \ll 1$).

При этих условиях гиперболические функции в (8.12) могут быть заменены их аргументами. Далее, мы рассматриваем такие значения r , которые лежат в области, где функция $\hat{f}(r)$ практически равна нулю. При этом решение (8.12) принимает вид

$$\hat{g}(r) = A \frac{\exp[-\kappa r]}{r}, \quad (8.14)$$

где

$$A = \frac{3F}{2\pi\epsilon^2\rho}, \quad (8.15)$$

что и является искомым асимптотическим решением. Это решение было нами использовано в § 7. Величина A определяется формулами (8.15), (8.8), (8.9) и (8.4) через фурье-компоненты молекулярной плотности. Однако производить вычисления на этой основе практически невозможно. В то же время F можно выразить при помощи термодинамических величин. Из (8.14) имеем

$$\rho \int \hat{g} dr = \frac{4\pi\rho A}{\kappa^2}. \quad (8.16)$$

Комбинируя эту формулу с интегралом сжимаемости (5.48), находим

$$4\pi\rho \frac{A}{\kappa^2} = kT \frac{\partial\rho}{\partial P} - 1. \quad (8.17)$$

Асимптотическое решение (8.14) не удовлетворяет требуемым граничным условиям, так как обладает особенностью в начальной точке. Эту трудность можно устранить, вычисляя высшие приближения с помощью итераций [81]. Подставляя асимптотическое решение в (8.5), мы получаем в результате обратного преобразования Фурье нулевое приближение для $\hat{f}(r)$, а именно

$$\hat{f}(r) = \bar{\rho}A \frac{\exp[-br]}{r}, \quad (8.18)$$

где

$$b = [4\pi\rho A + \kappa^2]^{1/2}. \quad (8.19)$$

Эти уравнения показывают, что при достаточно больших значениях κ (отсутствие дальних корреляций) фактически $\hat{g}(r) \sim \hat{f}(r)$. Однако вследствие того, что величина A всегда остается конечной, $\hat{f}(r)$ никогда не может стать „дальнодействующей“ функцией. Следовательно, теория действительно является самосогласованной. Подставляя (8.18) в общее решение (8.12), получаем первое при-

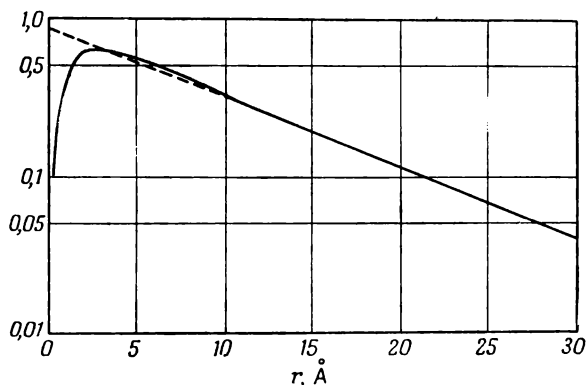
ближение для $\hat{g}(r)$:

$$\hat{g}(r) = \frac{4\pi A^2 \bar{\rho}}{F} \left[\frac{\exp[-\kappa r]}{r} \int_0^r s \exp[-bs] ds + \int_r^\infty \exp[-(b+\kappa)s] ds \right], \quad (8.20)$$

откуда, производя интегрирование, находим

$$\hat{g}(r) = \frac{4\pi A^2 \bar{\rho}}{F} \left[\frac{\exp[-\kappa r]}{r} \frac{1}{b^2} (1 - \exp[-br] - br \exp[-br]) + \frac{1}{b+\kappa} \exp[-(b+\kappa)r] \right]. \quad (8.21)$$

Полученное решение удовлетворяет всем граничным условиям. Для малых значений r (вплоть до 5 \AA) оно сильно отличается от



Фиг. 6. Решение уравнения (8.10) (по Мюнстеру [46]).

Пунктирная кривая — асимптотическое решение, сплошная кривая — первое приближение. По оси ординат отложена величина \hat{g} , выраженная в ангстремах.

асимптотического решения. Для больших r различие становится пренебрежимо малым, как это видно на фиг. 6.

Сравнение с экспериментальными данными показывает, что они следуют общему ходу кривой (8.21). Тем не менее для практических целей в большинстве случаев удобнее асимптотическое решение, поскольку, как это легко понять, оно значительно проще для применения.

Поскольку теория критических флуктуаций развита нами на основе фундаментальных принципов статистической механики, не-безынтересно сравнить результаты с общей теорией, изложенной

в § 3, где мы исходили совсем из других предпосылок. Применяя большой канонический ансамбль, получаем

$$\frac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{\bar{N}^2} = \frac{1}{\bar{N}} \frac{kT}{\bar{p}} \frac{\partial \bar{p}}{\partial \mu}. \quad (8.22)$$

В однородной области относительный второй момент стремится к нулю, как \bar{N}^{-1} . Из общих соображений мы сделали вывод, что в критической точке второй момент должен стремиться к нулю медленнее, чем \bar{N}^{-1} . Из (5.12) и (5.66) имеем

$$\frac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{\bar{N}^2} = \frac{1}{V} \int \hat{g}(r) dr + \bar{N}^{-1}. \quad (8.23)$$

Следовательно, вышеприведенное утверждение означает, что в пределе $\bar{N} \rightarrow \infty$ пространственный интеграл от сглаженной корреляционной функции в критической точке расходится медленнее, чем \bar{N} . Это легко проверить при помощи (8.14)¹⁾. Рассматривая сферический сосуд радиусом R , получаем

$$\frac{1}{V} \int \hat{g}(r) dr = \frac{3}{2} \frac{A}{R}, \quad (8.24)$$

или

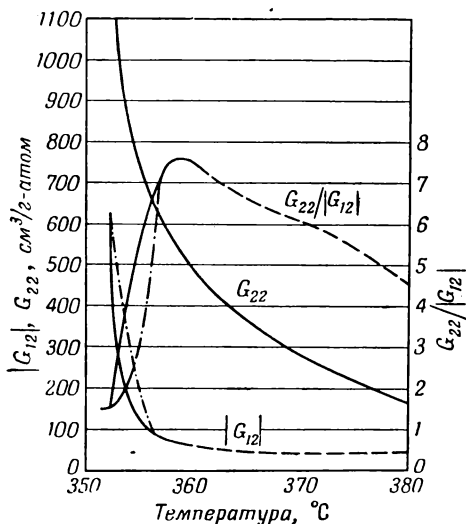
$$\frac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{\bar{N}^2} = O(V^{-1/3}). \quad (8.25)$$

Таким образом, мы получили результат, совпадающий с ожидаемым; следовательно, общая теория § 3 подтверждается. Вспоминая обсуждение термодинамической устойчивости, мы можем сказать, что система в критической точке обладает меньшей степенью термодинамической устойчивости.

г. Критическое рассеяние рентгеновских лучей. Первоначально теория Орнштейна — Цернике была построена для объяснения критической опалесценции видимого света. Однако опытные факты в этой области пока не очень хорошо согласуются друг с другом. Поэтому в этом отношении предпочтительнее исследовать излучения с меньшими длинами волн (рентгеновские лучи, электроны, нейтроны). Результаты этих экспериментов при использовании обратного преобразования Фурье позволяют непосредственно определить молекулярную корреляционную функцию. Сглаженную корреляционную функцию легко получить, применяя

¹⁾ Ради простоты мы используем асимптотическое решение. Формула (8.21) дает фактически тот же результат.

способ, описанный в § 5. До сих пор, помимо рассеяния нейтронов, обсуждавшегося в § 7, исследовалось только рентгеновское рассеяние в твердых растворах. Критическое рассеяние рентгеновских лучей было предсказано и впервые наблюдалось Мюнстером и Загелем [64, 82]. Теоретический анализ явления дал Мюнстер [39, 46, 81]. Мы приведем только сводку важнейших результатов.



Фиг. 7. Функции G_{22} , $|G_{12}|$ и $G_{22}/|G_{12}|$ вблизи критической точки разделения смеси (по Мюнстеру [46]).

Основное различие между обсуждавшейся выше проблемой и случаем бинарного раствора состоит в том, что для последнего мы имеем три корреляционные функции g_{11} , $g_{12} = g_{21}$, g_{22} . Как указывалось выше, при помощи обратного преобразования Фурье из экспериментальных данных по рассеянию можно получить только величину g_{12} . Формальное распространение теории, развитой в § 8, а, на бинарные системы не представляет серьезных трудностей [75, 81]. Однако теперь мы получаем систему четырех интегральных уравнений, а затем систему четырех дифференциальных уравнений. Поэтому асимптотическое решение вида (8.14) можно получить только при помощи дополнительного предположения, которое делает задачу разрешимой. Это предположение сводится к тому, что к критической точке разделения смеси величина $G_{22}/|G_{12}|$

стремится к конечному пределу, т. е.

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \frac{G_{22}}{|G_{12}|} = \frac{\bar{\rho}_1}{\bar{\rho}_2}, \quad (8.26)$$

где $\bar{\rho}_1$ и $\bar{\rho}_2$ — критические плотности. Путем измерения проводимости Мюнстер и Загель [83] нашли, что для системы Al — Zn

отношение $\bar{\rho}_1/\bar{\rho}_2 = 1,56$. Величину $G_{22}/|G_{12}|$ как функцию T можно вычислить по данным о рентгеновском рассеянии [64] и термодинамическим измерениям [84]. Результаты показаны на фиг. 7.

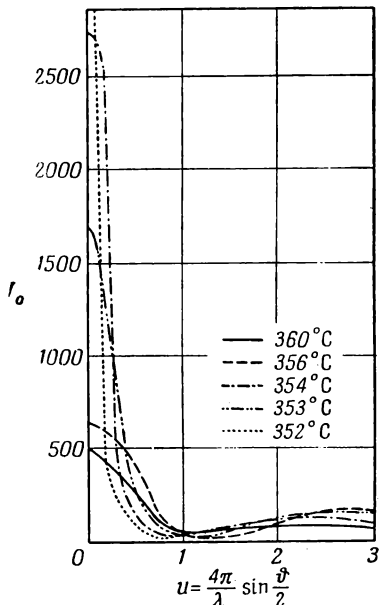
Можно видеть, что $G_{22}/|G_{12}|$ действительно стремится к требуемому значению. Следовательно, формулу (8.26) можно использовать как вполне разумное приближение вблизи критической точки. Используя это обстоятельство, мы можем провести все вычисления аналогично общему методу, описанному в § 8, а, так что этот вопрос не требует дальнейшего обсуждения. Следующие результаты теории можно сравнить с экспериментальными данными:

а) само явление критического рассеяния рентгеновских лучей (фиг. 8);

б) ход сглаженной корреляционной функции вблизи критической точки (фиг. 9 и 10); сглаженные экспериментальные кривые были построены из опытных данных с помощью метода, описанного в § 5, е;

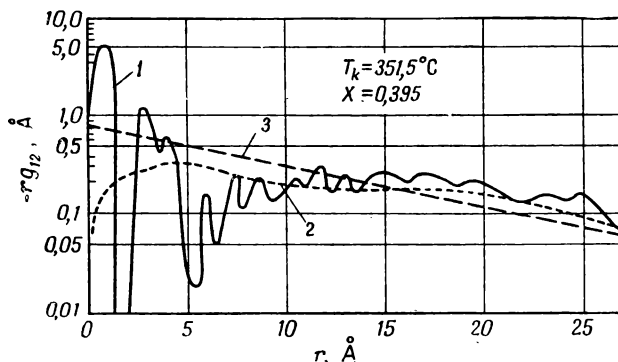
в) значения величины A/x^2 , получаемые из данных о рентгеновском рассеянии и термодинамических измерений; эти значения приведены в табл. 1.

В пределах своей точности экспериментальные данные вполне удовлетворительно согласуются с теорией. На фиг. 11 величина x^2 , полученная из рентгеновских данных, представлена как функция $T - T_c$. Эту кривую можно сравнить с соответствующей кривой



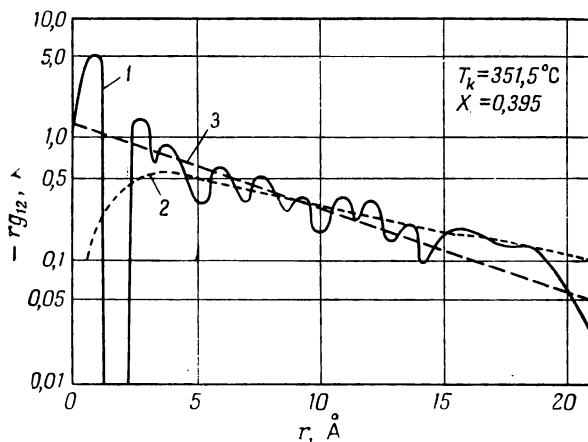
Фиг. 8. Критическое рассеяние рентгеновских лучей твердым раствором Al — Zn вблизи критической точки разделения смеси (по Мюнстеру и Загелю [64]).

По оси ординат отложена интенсивность в электронных единицах.



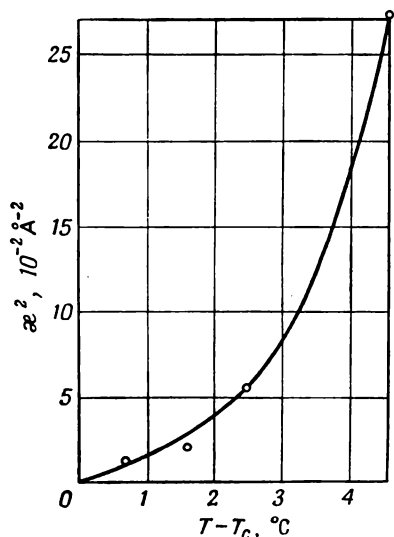
Фиг. 9. Корреляционная функция g_{12} системы Al — Zn при 353°C (по Мюнстеру [46]).

1 — экспериментальная кривая, 2 — сглаженная экспериментальная кривая, 3 — теоретическая кривая, асимптотическое решение;
 X — концентрация цинка, T_k — критическая температура.



Фиг. 10. Корреляционная функция g_{12} системы Al — Zn при 352°C (по Мюнстеру [46]).

1 — экспериментальная кривая, 2 — сглаженная экспериментальная кривая, 3 — теоретическая кривая, асимптотическое решение;
 X — концентрация цинка, T_k — критическая температура.



Фиг. 11. Температурная зависимость параметра χ при критическом рассеянии рентгеновских лучей системой Al—Zn (по Мюнстеру [46]).

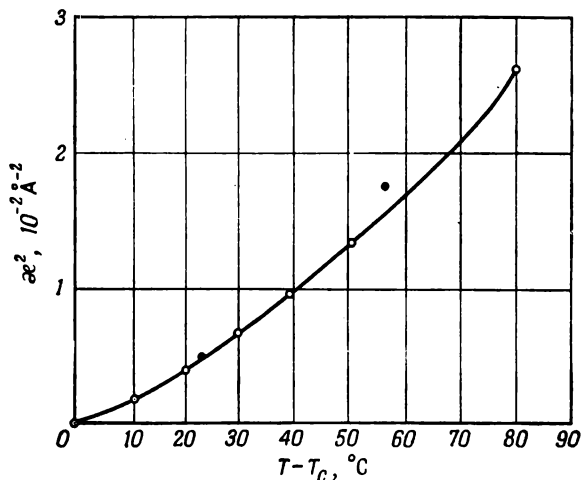
Таблица 1

СРАВНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ A/χ^2 , ВЫЧИСЛЕННЫХ ПО ДАННЫМ О РАССЕЯНИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ И ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

$T - T_c$	A/χ^2 , см ³ /моль	
	рентгеновское рассеяние	термодинамические измерения
0,5	50,5	51,6
1,5	32	26
2,5	20,0	23
4,5	7,5	—

для критического рассеяния нейтронов, полученной на основе измерений, выполненных Эрикссон-Галула [73] (фиг. 12).

Наиболее существенное различие этих двух зависимостей заключается в размерах того температурного интервала, в котором



Фиг. 12. Температурная зависимость параметра χ при критическом рассеянии нейтронов железом (по Эрикссон-Галула).

наблюдается критическое рассеяние. Если при рассеянии рентгеновских лучей (флуктуации концентрации) эффект перестает быть заметным уже при температурах примерно на 5°C выше критической, то при рассеянии нейтронов (флуктуации магнитного момента) эффект замечен даже при 80°C выше точки Кюри. Несомненно, это различие связано с тем, что основную роль в этих двух случаях играют разные взаимодействия. Можно ожидать, что результаты вышеупомянутых экспериментов будут способствовать более глубокому пониманию вопроса.

ЛИТЕРАТУРА ¹⁾

1. Gibbs J. W., Elementary Principles in Statistical Mechanics, Collected Works, Vol. II, New Haven, 1948. (Имеется перевод: Дж. Гиббс, Основы статистической механики, М. — Л., 1946.)
2. Ter Haar D., Elements of Statistical Mechanics, New York, 1954.
3. Becker R., Theorie der Wärme, Berlin, 1955.
4. Hill T. L., Statistical Mechanics, New York, 1956. (Имеется перевод: Т. Хилл, Статистическая механика, ИЛ, 1960.)
5. Münster A., Statistische Thermodynamik, Berlin, 1956.
6. Münster A., Prinzipien der Statistischen Mechanik, в книге Handbuch der Physik, Bd. III, 2, Berlin, 1959.
7. Guggenheim E. A., Journ. Chem. Phys., 7, 103 (1939).
8. Münster A., Zs. f. Phys., 136, 179 (1953).
9. Byers Brown W., Mol. Phys., 1, 68 (1958).
10. Münster A., Mol. Phys., 2, 1 (1959).
11. Sack R., Mol. Phys., 2, 8 (1959).
12. Münster A., Zs. f. Phys. (в печати).
13. Von Neumann J., Zs. f. Phys., 57, 30 (1929).
14. Van Kampen G. N., Physica, 20, 603 (1954).
15. Falk G., Jung H., Axiomatik der Thermodynamik, в книге Handbuch der Physik, Bd. III, 2, Berlin, 1959.
16. Prigogine I., Physica, 16, 133 (1950).
17. Smoluchowski M., Ann. d. Phys., 25, 205 (1908).
18. Einstein A., Ann. d. Phys., 33, 1275 (1919).
19. Kirkwood J. G., Selected Topics in Statistical Mechanics, Mimeographed Lectures, 1947.
20. Mazo R. M., Physica, 25, 57 (1959).
21. Fowler R. H., Statistical Mechanics, 2nd ed., Cambridge, 1936.
22. Wergeland H., Kon. nor. Vid. Selsk., 28, № 21 (1955).
23. Lebowitz J. L., Phys. Rev., 109, 1464 (1958).

¹⁾ Здесь и далее звездочками отмечены работы, добавленные редактором перевода. — *Прим. ред.*

24. Hart E. W., GE Res. Lab. Rep., № 58-RL-1903 (1958).
25. Tolman R., Principles of Statistical Mechanics, Oxford, 1938.
26. Yang C. N., Lee T. D., Phys. Rev., **87**, 404 (1952).
27. Witten L., Phys. Rev., **93**, 1131 (1954).
28. Lee T. D., Yang C. N., Phys. Rev., **87**, 410 (1952).
29. Münster A., Zs. f. Naturforsch., **6a**, 139 (1951).
30. Gibbs J. W., On the Equilibrium of Heterogeneous Substances, Collected Works. Vol. I, New Haven, 1948. (Имеется перевод: Дж. Гиббс. Термодинамические работы, М. — Л., 1960.)
31. Van Hove L., Physica, **15**, 951 (1949).
32. Münster A., Zs. f. Phys., **144**, 197 (1956).
33. Robinson J. E., Phys. Rev., **83**, 678 (1951).
34. Zernike F., Dissertation, Amsterdam, 1915.
35. Brinkman H. C., Hermans J. J., Journ. Phys. Chem., **17**, 574 (1949).
36. Kirkwood J. G., Goldberg R. J., Journ. Chem. Phys., **18**, 54 (1950).
37. Die Physik der Hochpolymeren, Bd. I, Berlin, 1952.
38. Ландау Л., Лифшиц Е., Статистическая физика, М. — Л., 1951.
39. Münster A., Sagel K., Zs. phys. Chem., **22**, 81 (1959).
40. Zernike F., Prins J. A., Zs. f. Phys., **41**, 184 (1927).
41. Debye P., Menke H., Phys. Zs., **31**, 797 (1930).
42. Laue M., Ann. d. Phys., **56**, 497 (1918).
43. Guinier A., Griffoul R., Compt. Rend., **221**, 555 (1945).
44. Münster A., Sagel K., Zs. phys. Chem., **12**, 145 (1957).
45. Kirkwood J. G., Buff F. P., Journ. Chem. Phys., **19**, 774 (1951).
46. Münster A., Zs. phys. Chem., **22**, 97 (1959).
47. Massignon D., Mécanique statistique des fluides, Paris, 1957.
48. Schwartz L., Theorie des distributions, Paris, 1950—1951.
49. Brillouin L., Ann. d. Phys., **17**, 103 (1921).
50. Brillouin L., Journ. Phys., **7**, 153 (1936).
51. Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей, М. — Л., 1945.
52. Yvon J., Actualités scientifiques et industrielles, № 542, Paris, 1937.
53. Green M. S., Journ. Chem. Phys., **22**, 398 (1954).
54. Wang M. Ch., Uhlenbeck G. E., Rev. Mod. Phys., **17**, 323 (1945).
55. Callen H. B., Greene R. F., Phys. Rev., **86**, 702 (1952).
56. Ford J., Phys. Rev., **112**, 1445 (1958).
57. Van Hove L., Phys. Rev., **95**, 249 (1954).
58. Van Hove L., Phys. Rev., **95**, 1374 (1954).
59. Halpern O., Johnson M. H., Phys. Rev., **55**, 898 (1939).
60. Altschul M., Zs. phys. Chem., **11**, 578 (1893).
61. Von Wesendonck K., Naturwiss. Rundschau, **9**, 210 (1894).
62. Wilkinson M. K., Shull C. G., Phys. Rev., **103**, 516 (1956).
63. Яковлев И. А., Величина Т. В., Михнева Л. Ф., Кристаллография, **1**, 123 (1956).
64. Münster A., Sagel K., Mol. Phys., **1**, 23 (1958).
65. Ornstein L. S., Zernike F., Proc. Acad. Sci., **17**, 793 (1914).

66. Zernike F., Proc. Acad. Sci., **18**, 1520 (1916).
67. Ornstein L. S., Zernike F., Phys. Zs., **19**, 134 (1918); **27**, 762 (1926).
68. Klein M. J., Tisza L., Phys. Rev., **76**, 1861 (1949).
69. Jost W., Diffusion, Darmstadt, 1957.
70. Gersh H. A., Schull C. G., Wilkinson M. K., Phys. Rev., **103**, 525 (1956).
71. Palevsky H., Hughes D. J., Phys. Rev., **92**, 202 (1953).
72. Lowde R. D., Congress Intern. Union Crystallography, Paris, 1954.
73. Ericson-Galula M., Thesis, Paris, 1958.
74. Rosenfeld L., Theory of Electrons, Amsterdam, 1951.
75. Pearson F. J., Rushbrooke G. S., Proc. Roy. Soc., **A64**, 305 (1957).
76. Rushbrooke G. S., Scoins H. I., Proc. Roy. Soc., **A216**, 203 (1953).
77. Kelbg G., Habilitationsschrift, Rostock, 1959.
78. Münster A., Journ. Chem. Phys. (в печати).
79. Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., **3**, 300 (1935).
80. Yvon J., Actualités scientifiques et industrielles, № 203, Paris, 1935.
81. Münster A., Zs. phys. Chem., **22**, 115 (1959).
82. Münster A., Sagel K., Naturwiss., **44**, 535 (1957).
83. Münster A., Sagel K., Zs. phys. Chem., **7**, 296 (1956).
84. Corsepius H., Münster A., Zs. phys. Chem., **22**, 1 (1959).
- 85*. Rostoker W., Ядерный синтез, **1**, 101 (1961).
- 86*. Климонтович Ю. Л., Силин В. П., ЖЭТФ, **42**, 286 (1962).
- 87*. Бункин Ф. В., ЖЭТФ, **41**, 288 (1961).
- 88*. Ахиезер А. И., Ситенко А. Г., ЖЭТФ, **41**, 644 (1961).
- 89*. Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике, М.—Л., 1946.
- 90*. Боголюбов Н. Н., Лекції з квантової статистики, Київ, 1949.

Термодинамика неравновесных процессов

С Д Е Г Р О О Т *

§ 1. Введение

Эти лекции посвящены термодинамике неравновесных процессов в собственном смысле слова, т. е. макроскопической теории необратимых процессов¹⁾. Сначала мы рассмотрим законы сохранения массы, импульса и энергии (§ 2) и закон энтропии; далее обсудим уравнение баланса энтропии и возникновение энтропии (§ 3). В § 4 мы займемся феноменологическими законами и общими свойствами феноменологических коэффициентов, которые могут быть получены на основе принципа Кюри и теоремы Онсагера. В § 5 и 6 будет рассмотрено приложение теории к ряду специальных случаев.

§ 2. Законы сохранения

Основным законом макроскопической теории необратимых процессов является первый закон термодинамики, т. е. закон сохранения энергии. Мы воспользуемся „локальной“ формулировкой этого закона, так как будем рассматривать непрерывные системы, т. е. системы, в которых физические величины являются непрерывными функциями пространственных координат и времени. Воспользуемся также локальной формулировкой макроскопических законов сохранения массы и импульса, поскольку локальные плотности массы и импульса могут зависеть от времени. Эти законы сохранения вместе с законом изменения энтропии являются основными уравнениями, позволяющими получить уравнение баланса энтропии.

В дальнейшем мы будем рассматривать систему, представляющую собой смесь n компонентов, которые будем нумеровать индексом $k = 1, 2, \dots, n$.

а. Сохранение массы. Если между компонентами системы не происходит никаких химических реакций, то закон сохранения

* S. R. de Groot (Lorentz-Institute, University of Leyden, Leyden).

¹⁾ Содержание настоящих лекций частично перекрывается с материалом, изложенным в гл. II—IV, VIII, X и XII книги S. R. de Groot, P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, Amsterdam, 1962.

массы можно записать в форме

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = - \operatorname{div} \rho_k \mathbf{v}_k \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad (2.1)$$

где ρ_k — плотность массы, а \mathbf{v}_k — скорость компонента k . Суммируя (2.1) по всем компонентам $k = 1, 2, \dots, n$, получаем закон сохранения (полной) массы

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \operatorname{div} \rho \mathbf{v}, \quad (2.2)$$

где полная плотность ρ и массовая скорость (скорость центра масс) \mathbf{v} определяются соотношениями

$$\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k, \quad \rho \mathbf{v} = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v}_k. \quad (2.3)$$

Вводя полную производную по времени по формуле

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \operatorname{grad}, \quad (2.4)$$

концентрацию массы $c_k = \rho_k / \rho$ и диффузионный поток вещества k относительно движения центра масс

$$\mathbf{J}_k = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) \quad \left(\sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k = 0 \right), \quad (2.5)$$

мы можем записать уравнения (2.1) и (2.2) в любой из следующих форм:

$$\rho \frac{dc_k}{dt} = - \operatorname{div} \mathbf{J}_k, \quad (2.6)$$

или

$$\frac{d\rho}{dt} = - \rho \operatorname{div} \mathbf{v}, \quad (2.7)$$

или

$$\rho \frac{dv}{dt} = \operatorname{div} \mathbf{v}, \quad (2.8)$$

где $v = 1/\rho$ — удельный объем.

Если в системе происходят химические реакции, то в правые части уравнений (2.2) или (2.6) мы должны добавить учитывающий наличие источников член $m_k \equiv \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j$, характеризующий производство массы, так что уравнение (2.6) принимает вид

$$\rho \frac{dc_k}{dt} = - \operatorname{div} \mathbf{J}_k + m_k = - \operatorname{div} \mathbf{J}_k + \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j, \quad (2.9)$$

здесь $\nu_{kj}J_j$ представляет собой количество k -го вещества, образующегося в единице объема в единицу времени в j -й реакции ($j = 1, 2, \dots, r$). Величину ν_{kj} , деленную на молекулярную массу M_k компонента k , химики называют стехиометрическим коэффициентом k -го вещества в j -й химической реакции. Величина J_j называется скоростью химической реакции. Уравнение (2.7) можно также получить из (2.1), если принять во внимание тот факт, что полная масса в химической реакции сохраняется ($\sum_{k=1}^n \nu_{kj} = 0$).

б. Сохранение импульса. Уравнения движения в непрерывной системе в отсутствие внешних сил можно записать в виде

$$\rho \frac{dv_\alpha}{dt} = - \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_\beta} P_{\beta\alpha} \quad (\alpha = 1, 2, 3), \quad (2.10)$$

где индексы α и β обозначают декартовы компоненты. Левая часть уравнения содержит компоненты ускорения dv_α/dt при движении центра инерции. В правой части уравнения записана взятая с обратным знаком тензорная дивергенция тензора давлений с декартовыми компонентами $P_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$). Будем считать тензор давлений симметричным ($P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha}$). В тензорных обозначениях уравнение (2.10) можно записать так:

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = - \text{Div } \mathbf{P}. \quad (2.11)$$

Применяя соотношение

$$\rho \frac{da}{dt} = \frac{\partial a \rho}{\partial t} + \text{div } a \rho \mathbf{v}, \quad (2.12)$$

которое справедливо для любой величины a [и непосредственно следует из (2.4) и (2.7)], можно записать уравнение (2.11) и в другой форме, а именно

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} = - \text{Div } (\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \mathbf{P}), \quad (2.13)$$

где $\mathbf{v} \mathbf{v}$ — диада, т. е. тензор с компонентами $v_\alpha v_\beta$. Уравнение (2.13) имеет форму закона сохранения; оно выражает закон сохранения плотности импульса $\rho \mathbf{v}$. В правой части стоит отрицательная величина — дивергенция тензора потока импульса. Этот поток состоит из двух частей: части $\rho \mathbf{v} \mathbf{v}$, выражающей конвекцию, и части \mathbf{P} , выражающей перенос импульса.

Умножая (2.10) или (2.11) скалярно на \mathbf{v} , получаем уравнение для $\frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2$ — отнесенной к единице массы кинетической энергии

в системе центра масс:

$$\begin{aligned} \rho \frac{d}{dt} \frac{1}{2} v^2 &= - \sum_{\alpha, \beta} v_{\alpha} \frac{\partial}{\partial x_{\beta}} P_{\beta\alpha} = \\ &= - \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial}{\partial x_{\beta}} (P_{\beta\alpha} v_{\alpha}) + \sum_{\alpha, \beta} P_{\beta\alpha} \frac{\partial}{\partial x_{\beta}} v_{\alpha}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

или в тензорных обозначениях

$$\rho \frac{d}{dt} \frac{1}{2} v^2 = - \mathbf{v} \cdot \text{Div } \mathbf{P} = - \text{div } \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{P} : \text{Grad } \mathbf{v}. \quad (2.15)$$

Используя (2.12), мы можем переписать это уравнение в форме уравнения баланса для плотности кинетической энергии $\frac{1}{2}\rho v^2$ в системе центра масс:

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{2} \rho v^2 = - \text{div} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \mathbf{v} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} \right) + \mathbf{P} : \text{Grad } \mathbf{v}. \quad (2.16)$$

Это уравнение показывает, что кинетическая энергия в системе центра масс не сохраняется ввиду наличия члена с источниками $\mathbf{P} : \text{Grad } \mathbf{v}$ в правой части.

в. Сохранение полной энергии. Закон сохранения полной энергии выражается уравнением

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} = - \text{div } \mathbf{J}_e, \quad (2.17)$$

где e — полная энергия на единицу массы, а \mathbf{J}_e — полный поток энергии. Определим удельную внутреннюю энергию u при помощи соотношения

$$e = \frac{1}{2} v^2 + u. \quad (2.18)$$

С макроскопической точки зрения можно сказать, что u содержит только энергию теплового движения и вклад короткодействующих молекулярных сил. Определим тепловой поток \mathbf{J}_q уравнением

$$\mathbf{J}_e = \rho e \mathbf{v} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{J}_q. \quad (2.19)$$

г. Вывод первого закона термодинамики в случае отсутствия внешних сил. Вычитая (2.16) из (2.17), получаем, используя также (2.18) и (2.19),

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} = - \text{div} (\rho u \mathbf{v} + \mathbf{J}_q) - \mathbf{P} : \text{Grad } \mathbf{v}. \quad (2.20)$$

Полная производная выражается уравнением

$$\rho \frac{du}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_q - \mathbf{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v}, \quad (2.21)$$

где использовано уравнение (2.12). Рассматривая только несжимаемые жидкости, мы можем разделить тензор давлений \mathbf{P} на скалярную гидростатическую часть p и тензор вязких напряжений Π :

$$\mathbf{P} = p\mathbf{U} + \Pi, \quad (2.22)$$

где \mathbf{U} — единичный тензор с элементами $\delta_{\alpha\beta}$ (символ Кронекера). Используя (2.21) и (2.22), получаем

$$\rho \frac{du}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_q - p \operatorname{div} \mathbf{v} - \Pi : \operatorname{Grad} \mathbf{v}. \quad (2.23)$$

Если ввести изменение тепловой энергии на единицу массы dq при помощи уравнения

$$\rho \frac{dq}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_q, \quad (2.24)$$

то, используя (2.8), получаем окончательно первый закон термодинамики в его обычной форме

$$\frac{du}{dt} = \frac{dq}{dt} - p \frac{dv}{dt} - \frac{1}{\rho} \Pi : \operatorname{Grad} \mathbf{v}. \quad (2.25)$$

д. Случай наличия внешних сил. При наличии внешних сил к правой части (2.11) нужно добавить член с источниками; в результате получим

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\operatorname{Div} \mathbf{P} + \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k, \quad (2.26)$$

где \mathbf{F}_k — сила на единицу массы, действующая на компонент k . Отсюда следует, что вместо (2.16) мы будем иметь следующее уравнение баланса кинетической энергии:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \right) = -\operatorname{div} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \mathbf{v} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} \right) + \mathbf{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v} + \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v}. \quad (2.27)$$

В случае *консервативных внешних сил*

$$\mathbf{F}_k = -\operatorname{grad} \psi_k, \quad \text{причем} \quad \frac{\partial \psi_k}{\partial t} = 0, \quad (2.28)$$

мы без труда, используя (2.1) и (2.5), получаем уравнение баланса плотности потенциальной энергии, $\rho\psi = \sum_k \rho_k \psi_k$,

$$\frac{\partial \rho\psi}{\partial t} = -\operatorname{div} \left(\rho\psi \mathbf{v} + \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \psi_k \right) - \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{v} - \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k. \quad (2.29)$$

Удельную энергию (полную энергию на единицу массы) и поток энергии можно теперь записать в следующем виде:

$$e = \frac{1}{2} \mathbf{v}^2 + \psi + u, \quad (2.30)$$

$$\mathbf{J}_e = \rho e \mathbf{v} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} + \sum_k \mathbf{J}_k \psi_k + \mathbf{J}_q. \quad (2.31)$$

Эти уравнения определяют внутреннюю энергию u и поток тепла \mathbf{J}_q . Вычитая (2.27) и (2.29) из (2.17) и используя (2.8), (2.12), (2.22), (2.24), (2.30) и (2.31), можно записать первый закон термодинамики в виде

$$\frac{du}{dt} = \frac{dq}{dt} - p \frac{dv}{dt} - \frac{1}{\rho} \Pi : \operatorname{Grad} \mathbf{v} + \frac{1}{\rho} \sum_k \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k. \quad (2.32)$$

Наконец, выпишем уравнения для системы в присутствии *неконсервативных внешних сил*. Наиболее важным примером таких сил являются *электромагнитные силы*, для которых следует воспользоваться выражением Лоренца

$$\mathbf{F}_k = z_k \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v}_k \times \mathbf{B}] \right); \quad (2.33)$$

здесь z_k — электрический заряд на единицу массы компонента k , а \mathbf{E} и \mathbf{B} обозначают соответственно векторы электрического и магнитного полей. В этом случае уравнение баланса (2.27) для кинетической энергии в системе центра масс принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 = & -\operatorname{div} \left(\frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 \mathbf{v} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} \right) + \\ & + \mathbf{P} : \operatorname{Grad} \mathbf{v} + \left(\rho z \mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{I} \times \mathbf{B}] \right) \cdot \mathbf{v}, \end{aligned} \quad (2.34)$$

где мы ввели полный электрический заряд z на единицу массы и плотность полного электрического тока \mathbf{I} , определяемые следующим образом:

$$z = \sum_{k=1}^n \frac{\rho_k z_k}{\rho}, \quad \mathbf{I} = \sum_{k=1}^n \rho_k z_k \mathbf{v}_k. \quad (2.35)$$

Пренебрегая явлениями поляризации среды ($\mathbf{D} = \mathbf{E}$, $\mathbf{H} = \mathbf{B}$), можно получить обычным путем на основе уравнений Максвелла известное соотношение Пойнтинга

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{2} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) = -\operatorname{div} c [\mathbf{E} \times \mathbf{B}] - \mathbf{E} \cdot \mathbf{I}, \quad (2.36)$$

где $\frac{1}{2} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2)$ — плотность электромагнитной энергии, $c [\mathbf{E} \times \mathbf{B}]$ — вектор Пойнтинга, а $\mathbf{E} \cdot \mathbf{I}$ — работа, производимая электромагнитным полем. Величины u и \mathbf{J}_q определяются теперь соотношениями

$$\rho e = \frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 + \frac{1}{2} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) + \rho u, \quad (2.37)$$

$$\mathbf{J}_e = \frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 \mathbf{v} + \rho u \mathbf{v} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} + c [\mathbf{E} \times \mathbf{B}] + \mathbf{J}_q. \quad (2.38)$$

Разделим \mathbf{I} на конвективную часть и часть, обусловленную проводимостью; эти части равны соответственно $\rho \mathbf{z} \mathbf{v}$ и \mathbf{i} . Тогда

$$\mathbf{I} = \sum_k \rho_k \mathbf{z}_k \mathbf{v} + \sum_k \rho_k \mathbf{z}_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}) = \rho \mathbf{z} \mathbf{v} + \mathbf{i}, \quad (2.39)$$

где использованы формулы (2.35). Вычитая (2.34) и (2.36) из (2.17), можно получить, используя также (2.8), (2.12), (2.22), (2.24), (2.37) — (2.39), следующее уравнение, выражающее первый закон термодинамики при наличии электромагнитных сил:

$$\frac{du}{dt} = \frac{dq}{dt} - p \frac{dv}{dt} - \frac{1}{\rho} \Pi : \operatorname{Grad} \mathbf{v} + \frac{1}{\rho} \mathbf{i} \cdot \mathbf{E}'; \quad (2.40)$$

здесь $\mathbf{E}' \equiv \mathbf{E} + (1/c) [\mathbf{v} \times \mathbf{B}]$ — электрическое поле, измеряемое наблюдателем, движущимся со скоростью \mathbf{v} . Можно заметить, что при подстановке (2.33) в (2.32) мы также получаем результат (2.40), несмотря на то, что уравнение (2.32) было получено только для консервативных сил.

§ 3. Закон возрастания энтропии и баланс энтропии

Согласно основным принципам термодинамики, мы можем ввести некоторую функцию состояния S , изменения которой определяются уравнением

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (3.1)$$

где первый член обозначает изменение энтропии, обусловленное влиянием внешней среды (например, вследствие наличия теплового потока); это изменение энтропии может быть как положительным, так и отрицательным:

$$d_e S \leq 0. \quad (3.2)$$

Второй член представляет изменение энтропии вследствие внутренних необратимых процессов; это изменение энтропии, согласно второму закону термодинамики, должно быть положительным:

$$d_i S \geq 0. \quad (3.3)$$

Для замкнутой системы (которая способна обмениваться с окружающей средой только тепловой энергией, но не веществом) имеем

$$d_e S = \frac{dQ}{T}, \quad (3.4)$$

где dQ — тепло, поступающее от окружающей систему среды при температуре T (теорема Карно — Клаузиуса). Следовательно, соотношение (3.3) для замкнутой системы можно записать также и в другой форме:

$$dS \geq \frac{dQ}{T}. \quad (3.5)$$

Для частного случая адиабатически изолированной системы имеем $d_e S = 0$ и поэтому

$$dS \geq 0. \quad (3.6)$$

Мы стремимся связать „внутреннее“ изменение энтропии $d_i S$ с величинами, характеризующими необратимые процессы. Выразим сначала полную энтропию всей системы, имеющей объем V , через локальные значения энтропии:

$$S = \int_V \rho s \, dV, \quad \frac{dS}{dt} = \int_V \frac{\partial \rho s}{\partial t} \, dV; \quad (3.7)$$

здесь ρs — локальная энтропия на единицу объема. Кроме того,

$$\frac{d_e S}{dt} = - \int_{\Omega} \mathbf{J}_{s, \text{полн.}} \cdot d\mathbf{\Omega} = - \int_V \text{div } \mathbf{J}_{s, \text{полн.}} \, dV, \quad (3.8)$$

где $\mathbf{J}_{s, \text{полн.}}$ — полный поток энтропии через поверхность Ω системы; здесь мы использовали теорему Гаусса. Для внутреннего возникновения энтропии (entropy production), т. е. количества энтропии, производимой в единицу времени в единице объема, мы можем написать

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma \, dV, \quad (3.9)$$

где σ — локальное возникновение энтропии. Поскольку соотношения (3.1) и (3.2) справедливы для произвольной величины объема, подинтегральные выражения в соотношениях (3.7)—(3.9) должны

удовлетворять уравнению

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_s, \text{ полн.} + \sigma, \quad \sigma \geq 0. \quad (3.10)$$

Используя (2.12), мы можем также записать (3.10) в форме

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_s + \sigma, \quad \sigma \geq 0, \quad (3.11)$$

если поток энтропии \mathbf{J}_s представляет собой разность между полным потоком энтропии $\mathbf{J}_s, \text{ полн.}$ и его конвективной частью $\rho s \mathbf{v}$, т. е.

$$\mathbf{J}_s, \text{ полн.} = \mathbf{J}_s + \rho s \mathbf{v}. \quad (3.12)$$

Для рассматриваемой системы мы можем выразить s через локальную энергию, удельный объем и химический состав: $s = s(u, v, c_k)$. Примем, что зависимость s от локальных переменных совпадает с соответствующей зависимостью для равновесного состояния; иными словами, допустим существование локального равновесия в системе. Точнее, предположим, что закон Гиббса справедлив вдоль линии движения центра тяжести элемента массы:

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt} + p \frac{dv}{dt} - \sum_{k=1}^n \mu_k \frac{dc_k}{dt}. \quad (3.13)$$

Это предположение оказывается верным для большинства явлений переноса в широком диапазоне физических условий; его можно также обосновать, исходя из кинетических моделей.

Подставляя (2.6), (2.8) и (2.23) в уравнение (3.13), получаем

$$\begin{aligned} \rho \frac{ds}{dt} = & -\operatorname{div} \left(\frac{\mathbf{J}_q - \sum_k \mu_k \mathbf{J}_k}{T} \right) - \\ & - \frac{1}{T^2} \mathbf{J}_q \cdot \operatorname{grad} T - \sum_k \mathbf{J}_k \cdot \operatorname{grad} \left(\frac{\mu_k}{T} \right) - \frac{1}{T} \Pi : \operatorname{Grad} \mathbf{v}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

На основании уравнения (3.11) мы можем написать, что

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_q - \sum_k \mu_k \mathbf{J}_k}{T} \quad (3.15)$$

и

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \mathbf{J}_q \cdot \operatorname{grad} T - \sum_k \mathbf{J}_k \cdot \operatorname{grad} \left(\frac{\mu_k}{T} \right) - \frac{1}{T} \Pi : \operatorname{Grad} \mathbf{v} \geq 0. \quad (3.16)$$

Мы видим, что поток энтропии \mathbf{J}_s есть сумма двух частей: части, связанной с наличием потока тепла, и части, обязанной своим происхождением потоку диффузии. Далее, каждый член в выра-

жении для локального возникновения энтропии σ можно записать в виде произведения величины типа „потока“ (потока тепла, диффузии или импульса) и так называемой „термодинамической силы“, или „сродства“, причем последний фактор записывается в виде градиента интенсивного параметра (температуры, термодинамического потенциала или скорости). Разделение правой части (3.14) на $\text{div } J_s$ и σ на первый взгляд может показаться произвольным, однако оно однозначно определяется условием, что локальное возникновение энтропии должно обращаться в нуль при термодинамическом равновесии, а также требованием инвариантности относительно преобразований Галилея.

Вводя „приведенный“ поток тепла

$$J'_q = J_q - \sum_{k=1}^n h_k J_k \quad (3.17)$$

(здесь h_k — парциальная удельная энтальпия компонента k), можно получить другое эквивалентное выражение для величины σ :

$$\sigma = -J'_q \cdot \frac{\text{grad } T}{T^2} - \frac{1}{T} \sum_k J_k \cdot (\text{grad } \mu_k)_T - \frac{1}{T} \Pi : \text{Grad } v \geq 0. \quad (3.18)$$

Еще одно выражение для σ получается при использовании формулы (3.15) для потока энтропии:

$$\sigma = -J_s \cdot \frac{\text{grad } T}{T} - \frac{1}{T} \sum_k J_k \cdot \text{grad } \mu_k - \frac{1}{T} \Pi : \text{Grad } v \geq 0. \quad (3.19)$$

Если в системе возможны химические реакции, то уравнение баланса массы записывается в виде [см. (2.9)]

$$\rho \frac{dc_k}{dt} = -\text{div } J_k + m_k, \quad m_k = \sum_{j=1}^r \nu_{kj} J_j, \quad (3.20)$$

тогда мы имеем дополнительный член в формуле для σ :

$$\sigma_{\text{хим.}} = - \sum_{k=1}^n \frac{\mu_k}{T} m_k = \sum_{k=1}^n \psi_k m_k, \quad (3.21)$$

где мы ввели функцию Планка $\psi_k = -\mu_k/T$. Вводя также химические сродства

$$A_j = \sum_{k=1}^n \mu_k \nu_{kj} \quad (j = 1, 2, \dots, r), \quad (3.22)$$

можно записать (3.21) в форме

$$\sigma_{\text{хим.}} = -\frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j A_j, \quad (3.23)$$

где суммирование распространяется на все независимые химические реакции $j = 1, 2, \dots, r$.

При наличии внешних сил закон сохранения энергии (2.32) содержит дополнительный член, так что выражение (3.19) заменяется следующим:

$$\sigma = -J_s \cdot \frac{\text{grad } T}{T} - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n J_k \cdot (\text{grad } \mu_k - F_k) - \frac{1}{T} \Pi : \text{Grad } \mathbf{v}. \quad (3.24)$$

Как следует из уравнения (2.40), в случае наличия электромагнитных сил мы должны добавить к σ выражение

$$\frac{1}{T} \mathbf{i} \cdot \mathbf{E}' = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \dot{z}_k \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{E}' = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n z_k \mathbf{J}_k \cdot \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v} \times \mathbf{B}] \right). \quad (3.25)$$

Далее, мы можем ввести скалярный потенциал φ и вектор-потенциал \mathbf{A} электромагнитного поля

$$\mathbf{E} = -\text{grad } \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}. \quad (3.26)$$

Наконец, вводя еще электрохимические потенциалы $\tilde{\mu}_k = \mu_k + z_k \varphi$, мы можем записать выражение для локального возникновения энтропии следующим образом:

$$\begin{aligned} \sigma = & -J_s \cdot \frac{\text{grad } T}{T} - \\ & - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n J_k \left\{ \text{grad } \tilde{\mu}_k + \frac{z_k}{c} \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - [\mathbf{v} \times \text{rot } \mathbf{A}] \right) \right\} - \frac{1}{T} \Pi : \text{Grad } \mathbf{v}. \end{aligned} \quad (3.27)$$

В чисто электростатическом случае имеем просто

$$\sigma = -J_s \cdot \frac{\text{grad } T}{T} - \sum_{k=1}^n J_k \cdot \text{grad } \tilde{\mu}_k - \frac{1}{T} \Pi : \text{Grad } \mathbf{v}, \quad (3.28)$$

что также следует из (3.24) при наличии консервативной силы $F_k = -z_k \text{grad } \varphi$.

Приведем еще одну форму уравнения (3.18), которая понадобится нам в следующем параграфе (где мы будем иметь дело с независимыми потоками и рассмотрим тензорные свойства раз-

личных величин). Прежде всего исключим один из диффузионных потоков, а именно J_n , с помощью соотношения $\sum_{k=1}^n J_k = 0$, чтобы сохранить в формулах только независимые потоки. Далее, разобьем Π и $\text{Grad } \mathbf{v}$ на две части, из которых вторая обладает нулевым следом:

$$\Pi = \Pi^0 \mathbf{U} + \overset{0}{\Pi}, \quad \text{причем} \quad \Pi = \frac{1}{3} \text{Sp } \Pi = \frac{1}{3} \Pi : \mathbf{U}, \quad (3.29)$$

$$\text{Grad } \mathbf{v} = \frac{1}{3} (\text{div } \mathbf{v}) \mathbf{U} + \overset{0}{\text{Grad } \mathbf{v}}. \quad (3.30)$$

Тогда мы можем записать уравнение (3.18) в виде

$$\begin{aligned} \sigma = & -\frac{1}{T^2} J'_q \cdot \text{grad } T - \\ & -\frac{1}{T} \sum_{k=1}^{n-1} J_k \{ \text{grad } (\mu_k - \mu_n) \}_T - \frac{1}{T} \overset{0}{\Pi} : (\overset{0}{\text{Grad } \mathbf{v}})^s - \frac{1}{T} \Pi \text{div } \mathbf{v}, \end{aligned} \quad (3.31)$$

где индекс s обозначает симметричную часть тензора. Таким образом, вклад, вносимый в энтропию явлениями, связанными со свойством вязкости, оказывается разделенным на две части, из которых вторая часть обязана своим происхождением второй (объемной) вязкости, а первая часть — обычной вязкости, связанной со сдвигом, как мы увидим в следующем параграфе.

§ 4. Феноменологические уравнения

Как указывалось ранее, в состоянии термодинамического равновесия возникновение энтропии равно нулю, так как в этом случае исчезают термодинамические силы. В согласии с концепцией равновесного состояния мы примем, что одновременно с этим обращаются в нуль и различные потоки. Кроме того, сделаем предположение, что в первом приближении связь между компонентами потоков J_i и компонентами сил X_i является линейной:

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k. \quad (4.1)$$

Справедливость соотношений (4.1), известных под названием феноменологических законов (например, закона Фурье $J_q \sim \text{grad } T$, закона Фика $J_k \sim \text{grad } c_k$ и т. д.), была подтверждена экспериментально для широкого класса необратимых процессов. Эти соотношения вместе с законами сохранения дают возможность вывести дифференциальные уравнения, описывающие изменение во времени всех локальных термодинамических переменных.

а. Принцип Кюри. Соответственно трансформационным свойствам при вращениях и отражениях системы координат различные силы и потоки можно подразделить на скаляры, векторы и тензоры (второго ранга). Свойства симметрии системы оказывают влияние на линейные законы в том смысле, что не все потоки могут быть связаны со всеми силами. В приложении I мы более подробно исследуем это утверждение, которое известно как *принцип Кюри*, и приведем его доказательство. Здесь мы дадим два типичных примера.

В частном случае изотропной системы принцип Кюри утверждает, что некоторая сила не может вызвать потока, имеющего другую тензорную размерность. Это означает [см. (3.31)], что феноменологические уравнения записываются в виде

$$J'_q = -L_{qq} \frac{\text{grad } T}{T^2} - \sum_{k=1}^{n-1} L_{qk} \frac{\{\text{grad } (\mu_k - \mu_n)\}_T}{T}, \quad (4.2)$$

$$I_{iq} = \frac{\text{grad } T}{T^2} - \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \frac{\{\text{grad } (\mu_k - \mu_n)\}_T}{T} \quad (i = 1, 2, \dots, n-1), \quad (4.3)$$

$$\Pi = -\frac{L}{T} (\text{Grad } \vartheta)^s, \quad (4.4)$$

$$\Pi = -\frac{l}{T} \text{div } \vartheta, \quad (4.5)$$

где феноменологические коэффициенты L_{qq} (теплопроводности), L_{iq} (термодиффузии), L_{qk} (эффекта Дюфура), L_{ik} (диффузии), L и l (обычной и второй вязкости) являются скалярными величинами.

В качестве второго примера рассмотрим анизотропный кристалл; в этом случае теплопроводность, диффузия и смешанные явления описываются уравнениями (4.2) и (4.3), где, однако, коэффициенты L являются тензорами. Свойства симметрии кристалла дают возможность упростить систему коэффициентов. Например, в случае кубической симметрии коэффициенты могут быть записаны как скалярные величины, умноженные на единичный тензор \mathbf{U} .

б. Соотношения Онсагера. Другое упрощение системы феноменологических коэффициентов достигается применением *соотношений взаимности Онсагера*. С макроскопической точки зрения эти соотношения можно принять как новую аксиому. Микроскопически же оказывается, что соотношения Онсагера основаны на инвариантности (микроскопических) законов механики относительно обращения знака времени (инвариантности относительно преобразования $t \rightarrow -t$). Это означает, что при изменении знака скорости

отдельные частицы должны двигаться в обратном направлении по своим траекториям. Прежде чем сформулировать теорему Онсагера, введем сначала некоторые полезные понятия.

Рассмотрим адиабатически изолированную систему (без внешнего магнитного поля), описываемую набором макроскопических независимых переменных A_i ($i = 1, 2, \dots, n$) и B_i ($i = 1, 2, \dots, m$). Переменные A_i , по предположению, являются четными функциями скоростей частиц (т. е. представляют собой, например, локальные энергии, концентрации); обозначим равновесные значения этих переменных через A_i^0 . Переменные B_i , наоборот, предполагаются нечетными функциями скоростей частиц (например, плотности импульса); их равновесные значения обозначим через B_i^0 . Отклонение величины энтропии от ее равновесного значения в первом приближении можно записать следующим образом:

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^n g_{ik} \alpha_i \alpha_k - \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^m h_{ik} \beta_i \beta_k, \quad (4.6)$$

или

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \mathbf{g} : \boldsymbol{\alpha} \boldsymbol{\alpha} - \frac{1}{2} \mathbf{h} : \boldsymbol{\beta} \boldsymbol{\beta} \quad (4.7)$$

(последнее уравнение в матричных обозначениях), где мы ввели величины

$$\alpha_i = A_i - A_i^0 \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (4.8)$$

$$\beta_i = B_i - B_i^0 \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (4.9)$$

и где \mathbf{g} и \mathbf{h} — симметричные положительно определенные матрицы. Смешанных относительно $\boldsymbol{\alpha}$ и $\boldsymbol{\beta}$ членов в (4.6) нет, так как энтропия S является четной функцией скоростей частиц.

Изменение во времени макроскопических переменных $\boldsymbol{\alpha}$ и $\boldsymbol{\beta}$, по предположению, описывается линейными соотношениями релаксации

$$\frac{d\boldsymbol{\alpha}}{dt} = -\mathbf{M}^{(\alpha\alpha)} \cdot \boldsymbol{\alpha} - \mathbf{M}'^{(\alpha\beta)} \cdot \boldsymbol{\beta}, \quad (4.10)$$

$$\frac{d\boldsymbol{\beta}}{dt} = -\mathbf{M}^{(\beta\alpha)} \cdot \boldsymbol{\alpha} - \mathbf{M}^{(\beta\beta)} \cdot \boldsymbol{\beta}, \quad (4.11)$$

где матрицы феноменологических коэффициентов \mathbf{M} не зависят от времени.

Теорему Онсагера можно выразить следующими соотношениями между коэффициентами:

$$\mathbf{M}^{(\alpha\alpha)} \cdot \mathbf{g}^{-1} = \mathbf{g}^{-1} \cdot \tilde{\mathbf{M}}^{(\alpha\alpha)}, \quad (4.12a)$$

$$\mathbf{M}^{(\alpha\beta)} \cdot \mathbf{h}^{-1} = -\mathbf{g}^{-1} \cdot \tilde{\mathbf{M}}^{(\beta\alpha)}, \quad (4.12б)$$

$$\mathbf{M}^{(\beta\beta)} \cdot \mathbf{h}^{-1} = \mathbf{h}^{-1} \cdot \tilde{\mathbf{M}}^{(\beta\beta)}, \quad (4.12в)$$

где \mathbf{g}^{-1} и \mathbf{h}^{-1} — матрицы, обратные соответственно матрицам \mathbf{g} и \mathbf{h} , а волнистой чертой обозначены транспонированные матрицы.

Несколько более наглядную формулировку можно получить, используя линейные комбинации

$$\begin{aligned} X_i &= - \sum_k g_{ik} \alpha_k, \quad \text{или} \quad \mathbf{X} = - \mathbf{g} \cdot \boldsymbol{\alpha}, \\ Y_i &= - \sum_k h_{ik} \beta_k, \quad \text{или} \quad \mathbf{Y} = - \mathbf{h} \cdot \boldsymbol{\beta}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Линейные законы (4.10) и (4.11) можно записать и в эквивалентной форме

$$\begin{aligned} \frac{d\boldsymbol{\alpha}}{dt} &= \mathbf{L}^{(\alpha\alpha)} \cdot \mathbf{X} + \mathbf{L}^{(\alpha\beta)} \cdot \mathbf{Y}, \\ \frac{d\boldsymbol{\beta}}{dt} &= \mathbf{L}^{(\beta\alpha)} \cdot \mathbf{X} + \mathbf{L}^{(\beta\beta)} \cdot \mathbf{Y}, \end{aligned} \quad (4.14)$$

причем

$$\mathbf{L}^{(\alpha\alpha)} = \mathbf{M}^{(\alpha\alpha)} \cdot \mathbf{g}^{-1}. \quad (4.15)$$

Аналогично записываются формулы для других коэффициентов ($\mathbf{L}^{(\alpha\beta)}$, $\mathbf{L}^{(\beta\alpha)}$ и $\mathbf{L}^{(\beta\beta)}$). Тогда теорема Онсагера выражается соотношениями:

$$\mathbf{L}^{(\alpha\alpha)} = \tilde{\mathbf{L}}^{(\alpha\alpha)}, \quad (4.16a)$$

$$\mathbf{L}^{(\alpha\beta)} = - \tilde{\mathbf{L}}^{(\beta\alpha)}, \quad (4.16b)$$

$$\mathbf{L}^{(\beta\beta)} = \tilde{\mathbf{L}}^{(\beta\beta)}. \quad (4.16v)$$

в. Соотношения Онсагера при наличии внешнего магнитного поля. При наличии внешнего магнитного поля \mathbf{B} инвариантность уравнений движения механики относительно обращения времени означает, что частицы должны двигаться в обратном направлении по своим траекториям, если одновременно с изменением знака скоростей изменяется также и знак магнитного поля. Это связано с тем, что силы, действующие на частицы, не должны меняться, а сила Лоренца зависит от магнитного поля, как $[\mathbf{v} \times \mathbf{B}]$. То же самое имеет место в случае наличия сил Кориолиса, поскольку они пропорциональны $[\mathbf{v} \times \boldsymbol{\omega}]$, где $\boldsymbol{\omega}$ — угловая скорость.

Соотношения Онсагера в этом случае имеют вид

$$\mathbf{L}^{(\alpha\alpha)}(\mathbf{B}) = \tilde{\mathbf{L}}^{(\alpha\alpha)}(-\mathbf{B}), \quad (4.17a)$$

$$\mathbf{L}^{(\alpha\beta)}(\mathbf{B}) = - \tilde{\mathbf{L}}^{(\beta\alpha)}(-\mathbf{B}), \quad (4.17b)$$

$$\mathbf{L}^{(\beta\beta)}(\mathbf{B}) = \tilde{\mathbf{L}}^{(\beta\beta)}(-\mathbf{B}). \quad (4.17v)$$

Если ввести потоки, определяемые соотношениями

$$J_i = \frac{d\alpha_i}{dt}, \quad (4.18)$$

$$I_i = \frac{d\beta_i}{dt}, \quad (4.19)$$

то возникновение энтропии можно выразить уравнением

$$\frac{d \Delta S}{dt} = \mathbf{J} \cdot \mathbf{X} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{Y}. \quad (4.20)$$

Если феноменологические уравнения записать с применением величин потоков и сил, входящих в (4.20), то теорема Онсагера сводится к утверждению, что коэффициенты \mathbf{L} удовлетворяют соотношениям (4.17).

Можно показать (см. приложение II), что результат Онсагера правилен и в том случае, когда потоки в выражении для возникновения энтропии не записаны в виде производных по времени от переменных состояния, т. е. представляют собой, например, векторные потоки (поток тепла, поток диффузии) или тензорные потоки (тензор вязких напряжений). Такие силы и потоки входят в выражение для локального возникновения энтропии.

г. Примеры. Для изотропной системы в отсутствие магнитного поля [см. (4.2) — (4.5)] соотношения Онсагера имеют вид

$$L_{iq} = L_{qi} \quad (i = 1, 2, \dots, n-1), \quad (4.21)$$

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n-1). \quad (4.22)$$

Первое равенство связывает термодиффузию и эффект Дюфура (см. § 5), второе равенство выражает соотношение между диффузионными явлениями и, очевидно, имеет смысл только для смесей, содержащих более двух компонентов ($n > 2$).

Другой пример соотношений взаимности дает уравнение теплопроводности в анизотропном кристалле (в магнитном поле \mathbf{B}):

$$\mathbf{J}_q = -\mathbf{L}_{qq}(\mathbf{B}) \cdot \frac{\text{grad } T}{T^2}, \quad (4.23)$$

где мы имеем

$$\mathbf{L}_{qq}(\mathbf{B}) = \tilde{\mathbf{L}}_{qq}(-\mathbf{B}). \quad (4.24)$$

Этот результат был проверен экспериментально Фогтом и Соре. Он оказывается верным даже для кристаллов, пространственная симметрия которых не высока и не может обуславливать такое соотношение, что является важным подтверждением справедливости теории.

Как было указано выше, при подстановке феноменологических уравнений в соотношения, выражающие законы сохранения массы, импульса и энергии, можно получить ($n+4$) дифференциальных

уравнений в частных производных для $(n+4)$ независимых переменных величин: ρ , c_k ($k=1, 2, \dots, n-1$), \mathbf{v} и T . Вместе с уравнениями состояния, которые выражают p , u и μ_k через независимые переменные, а также начальными и граничными условиями они дают полное описание системы. Выпишем эти уравнения для однокомпонентной ($n=1$) изотропной жидкости (газа):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \rho \mathbf{v}, \quad (4.25)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\operatorname{grad} p + \eta \Delta \mathbf{v} + \left(\frac{1}{3} \eta + \eta_v\right) \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{v}, \quad (4.26)$$

(причем $\Delta \mathbf{v} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{v} - \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{v}$, где Δ — оператор Лапласа),

$$\rho \frac{du}{dt} = \lambda \operatorname{div} \operatorname{grad} T - p \operatorname{div} \mathbf{v} + 2\eta (\operatorname{Grad} \mathbf{v})^s : (\operatorname{Grad} \mathbf{v})^s + \eta_v (\operatorname{div} \mathbf{v})^2; \quad (4.27)$$

здесь коэффициенты теплопроводности $\lambda \equiv L_{q\eta}/T^2$, обычной вязкости $\eta \equiv L/2T$ и второй вязкости $\eta_v \equiv l/T$ предполагаются постоянными. Последние два члена в правой части (4.27) описывают переход энергии вязкого потока в тепловую энергию (диссипативная функция Релея).

В изотермическом или изэнтропическом случаях, когда p есть функция только ρ , уравнения (4.25) — (4.27) после подстановки $p = p(\rho)$ обычно называют гидродинамическими уравнениями. Уравнение (4.26) есть уравнение Навье — Стокса.

Если η и η_v не являются постоянными, то вместо (4.26) мы имеем более общее уравнение вида

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\operatorname{grad} p + \eta \Delta \mathbf{v} + \operatorname{grad} \left\{ \left(\frac{1}{3} \eta + \eta_v \right) \operatorname{div} \mathbf{v} \right\} + \\ + \{ 2 (\operatorname{Grad} \mathbf{v})^s - \operatorname{div} \mathbf{v} \} \cdot \operatorname{grad} \eta, \quad (4.28)$$

или

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\operatorname{grad} p + \eta \Delta \mathbf{v} + \left(\frac{1}{3} \eta + \eta_v \right) \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{v} + \\ + 2 (\operatorname{Grad} \mathbf{v})^s \cdot \operatorname{grad} \eta + (\operatorname{div} \mathbf{v}) \operatorname{grad} \left(\eta_v - \frac{2}{3} \eta \right). \quad (4.29)$$

Другими частными случаями являются случай $\eta_v = 0$ (что приближенно справедливо для газов) и случай $\operatorname{div} \mathbf{v} = 0$ (что приближенно справедливо для жидкостей). Теплопроводность в системе с нулевым полем скоростей ($\mathbf{v} = 0$) описывается уравнением

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div} (\lambda \operatorname{grad} T) = \lambda \Delta T + (\operatorname{grad} T) \cdot (\operatorname{grad} \lambda), \quad (4.30)$$

где $c_v = (\partial U / \partial T)_v$ и Δ есть оператор Лапласа (div grad). Если коэффициент λ не зависит от координат, то последний член исчезает и мы получаем дифференциальное уравнение Фурье.

Локальное возникновение энтропии в системе, где идут химические реакции и действуют внешние силы, дается формулой

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \mathbf{J}_q' \cdot \text{grad } T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{n-1} \mathbf{J}_k \cdot \{\text{grad}(\mu_k - \mu_n)\}_T - F_k + F_n - \\ - \frac{1}{T} \overset{0}{\Pi} : (\text{Grad } \mathbf{v})^s - \frac{1}{T} \Pi \text{ div } \mathbf{v} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j A_j \geq 0. \quad (4.31)$$

Если система изотропна, то мы опять можем, следуя принципу Кюри, записать по отдельности уравнения для скалярных явлений:

$$\Pi = -l_{vv} \frac{\text{div } \mathbf{v}}{T} - \sum_{m=1}^r l_{vm} \frac{A_m}{T}, \quad (4.32)$$

$$J_j = -l_{jv} \frac{\text{div } \mathbf{v}}{T} - \sum_{m=1}^r l_{jm} \frac{A_m}{T} \quad (4.33)$$

при наличии соотношений взаимности

$$l_{vj} = -l_{jv}, \quad (4.34)$$

$$l_{mj} = l_{jm}. \quad (4.35)$$

Первое равенство есть пример соотношений Онсагера в форме (4.166), т. е. в случае наличия смешанных (перекрестных) эффектов для переменных α - и β -типов. Второе равенство дает связь между химическими и кинетическими коэффициентами.

§ 5. Термодиффузия и эффект Дюфура

Рассмотрим для простоты изотропную жидкую или газообразную смесь двух компонентов ($n = 2$). Предположим, что можно пренебречь всеми явлениями, связанными с вязкостью, что внешние силы отсутствуют и что система находится в механическом равновесии, т. е. $\text{grad } p = 0$ [см. уравнения (2.11) и (2.22)]. Локальное возникновение энтропии в этом случае равно

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \mathbf{J}_q' \cdot \text{grad } T - \frac{1}{T} \mathbf{J}_1 \cdot \{\text{grad}(\mu_1 - \mu_2)\}_{T, p}. \quad (5.1)$$

Уравнение Гиббса — Дюгема при постоянных p и T записывается в форме

$$c_1 \delta \mu_1 + c_2 \delta \mu_2 = 0. \quad (5.2)$$

При помощи (5.2) мы можем исключить μ_2 из последнего члена в выражении для σ :

$$\{\text{grad}(\mu_1 - \mu_2)\}_{T, p} = \left(1 + \frac{c_1}{c_2}\right)(\text{grad} \mu_1)_{T, p} = \frac{1}{c_2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1}\right)_{T, p} \text{grad} c_1. \quad (5.3)$$

Используя сокращенное обозначение $\mu_{11} = (\partial \mu_1 / \partial c_1)_{T, p}$, можно записать (5.1) в форме

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} J'_q \cdot \text{grad} T - \frac{1}{T} J_1 \cdot \frac{\mu_{11}}{c_2} \text{grad} c_1. \quad (5.4)$$

Феноменологические уравнения для потоков и термодинамических сил, входящих в (5.4), имеют вид

$$J'_q = -L_{qq} \frac{\text{grad} T}{T^2} - L_{q1} \frac{\mu_{11}}{c_2 T} \text{grad} c_1, \quad (5.5)$$

$$J_1 = -L_{1q} \frac{\text{grad} T}{T^2} - L_{11} \frac{\mu_{11}}{c_2 T} \text{grad} c_1. \quad (5.6)$$

Помимо теплопроводности и диффузии, эти соотношения описывают два смешанных эффекта: 1) термодиффузию (поток вещества, возникающий вследствие наличия градиентов температуры) и 2) эффект Дюфура (поток тепла, связанный с наличием градиента концентрации). Воспользуемся следующими определениями:

$$\lambda = \frac{L_{qq}}{T^2} \quad (\text{коэффициент теплопроводности}), \quad (5.7)$$

$$D'' = \frac{L_{q1}}{\rho c_1 c_2 T^2} \quad (\text{коэффициент Дюфура}), \quad (5.8)$$

$$D' = \frac{L_{1q}}{\rho c_1 c_2 T^2} \quad (\text{коэффициент термодиффузии}); \quad (5.9)$$

$$D = \frac{L_{11} \mu_{11}}{\rho c_2 T} \quad (\text{коэффициент диффузии}); \quad (5.10)$$

тогда уравнения (5.5) и (5.6) можно записать в форме

$$J'_q = -\lambda \text{grad} T - \rho c_1 \mu_{11} T D'' \text{grad} c_1, \quad (5.11)$$

$$J_1 = -\rho c_1 c_2 D' \text{grad} T - \rho D \text{grad} c_1. \quad (5.12)$$

Соотношение Онсагера $L_{1q} = L_{q1}$ в данном случае означает, как это ясно из (5.8) и (5.9), что коэффициент термодиффузии равен коэффициенту Дюфура

$$D' = D''. \quad (5.13)$$

Полезно оценить здесь порядок величины различных феноменологических коэффициентов и указать на некоторые экспериментальные особенности. Обсудим сначала коэффициент термодиффу-

зии D' . Рассмотрим схематически метод его экспериментального определения. Предположим, что мы фиксируем разность температур между двумя стенками (на расстоянии l друг от друга). Если в момент времени $t=0$ концентрация в сосуде является однородной ($\text{grad } c_1 = 0$), то с течением времени возникнет некоторый градиент концентрации. При $t=\infty$ достигается стационарное состояние, когда диффузионный поток $J_1 = 0$. В этом случае, согласно уравнению (5.12), разность концентраций вблизи двух стенок должна быть равна

$$\Delta c_1 = -c_1 c_2 \frac{D'}{D} \Delta T. \quad (5.14)$$

Таким образом, в этом эксперименте мы измеряем отношение D'/D , известное под названием коэффициента Соре. Эта величина как в газообразных, так и в жидких смесях оказывается порядка $10^{-3} - 10^{-5} \text{ град}^{-1}$. Зная величину D , мы можем определить коэффициент D' . Поскольку коэффициент диффузии D по порядку величины составляет $10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ в жидкостях и $10^{-1} \text{ см}^2/\text{сек}$ в газах, коэффициенты термодиффузии D' оказываются порядка $10^{-8} - 10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{град}$ в жидкостях и $10^{-4} - 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{град}$ в газах.

Коэффициент Дюфура D'' измерить значительно труднее. Если смешать две различные жидкости (газа) то, согласно последнему члену уравнения (5.11), возникнет поток тепла, что приведет к появлению некоторой разности температур. Этот эффект, согласно (5.11), в очень грубом приближении описывается соотношением

$$\frac{\Delta T}{\Delta c_1} \approx -\rho c_1 \kappa_{11} T \frac{D''}{\lambda}. \quad (5.15)$$

При этом мы должны, конечно, решить дифференциальное уравнение, получающееся при подстановке (5.11) в уравнение, выражающее закон сохранения энергии.

В жидкостях эта разность температур пока еще не была измерена, но была уже найдена в газах, где положение вещей значительно благоприятнее, так как в газах коэффициент D'' примерно в 10^4 раз больше, а теплопроводность λ примерно в 100 раз меньше, чем в жидкостях. Определив экспериментально величину D''/λ и зная теплопроводность λ , можно найти коэффициент Дюфура D'' . Клузиус и Вальдман нашли, что для газов соотношение Онсагера (5.13) подтверждается на опыте.

Закончим настоящий параграф замечаниями о том, как меняется теплопроводность в системе с течением времени. Используя приведенный тепловой поток J'_q (который рассматривается также

в кинетической теории), имеем из (5.11) и (5.12)

$$t=0 (\text{grad } c_1=0): J'_q = -\chi' \text{ grad } T, \quad \text{где } \chi' = \lambda, \quad (5.16)$$

$$t=\infty (J_1=0): J'_q = -\kappa' \text{ grad } T, \quad \text{где } \kappa' = \lambda - \frac{(D')^2}{D} \mu_{11} \rho c_1^2 c_2 T. \quad (5.17)$$

Из термодинамического условия устойчивости ($\mu_{11} \geq 0$) следует, что последний член в формуле для κ' (который обычно крайне мал) отрицателен и, следовательно, уменьшает абсолютную величину коэффициента теплопроводности ($\kappa' < \lambda$). Используя вместо J'_q поток тепла $J_q = J'_q + (h_1 - h_2) J_1$ [см. уравнение (3.17)], который обычно и измеряется на опыте, мы получаем из (5.11) и (5.12):

$$t=0 (\text{grad } c_1=0): J_q = -\chi \text{ grad } T, \quad \text{где } \chi = \lambda + D' (h_1 - h_2) \rho c_1 c_2, \quad (5.18)$$

$$t=\infty (J_1=0): J_q = -\kappa \text{ grad } T, \quad \text{где } \kappa = \kappa'. \quad (5.19)$$

Величина χ может быть как меньше, так и больше λ .

§ 6. Теплопроводность и термодиффузия в системах, где протекают химические реакции

В настоящем параграфе мы изучим более сложные системы, в которых, помимо теплопроводности, диффузии и смешанных эффектов, протекают также химические реакции. Исследуем влияние термодиффузии и химических реакций на теплопроводность. Примем, что система состоит из n компонентов и что в ней могут происходить r химических реакций. Локальное возникновение энтропии в этом случае записывается (если пренебречь явлениями вязкости) в виде

$$\sigma = J_q \cdot \text{grad } \frac{1}{T} - \sum_{k=1}^n J_k \cdot \text{grad } \left(\frac{\mu_k}{T} \right) - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j A_j \quad (6.1)$$

или с помощью функции Планка $\psi_k = -\mu_k/T$ и члена, выражающего возникновение массы m_k [см. формулы (3.21) и (3.23)]:

$$\sigma = J_q \cdot \text{grad } \frac{1}{T} + \sum_{i=1}^n J_i \cdot \text{grad } \psi_i + \sum_{i=1}^n m_i \psi_i. \quad (6.2)$$

В этой формуле мы еще не избавились от зависимости между потоками и силами $\left(\sum_{i=1}^n J_i = 0 \right)$. Исключим один из потоков,

воспользовавшись методом, отличным от описанного в конце § 3; этот метод будет симметричным относительно химических компонентов (Байерс, Броун, Мейкснер). Для этого исключим $\text{grad}(1/T)$ из σ при помощи соотношения Гиббса — Дюгема (мы снова рассматриваем случай механического равновесия: $\text{grad } p = 0$)

$$h \text{ grad } \frac{1}{T} + \sum_{i=1}^n c_i \text{ grad } \psi_i = 0, \quad (6.3)$$

где h — удельная энтальпия. Таким образом, получаем

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \left(J_i - \frac{c_i}{h} J_q \right) \cdot \text{grad } \psi_i + \sum_{i=1}^n m_i \psi_i, \quad (6.4)$$

или

$$\sigma = \sum_{i=1}^n K_i \cdot \text{grad } \psi_i + \sum_{i=1}^n m_i \psi_i, \quad (6.5)$$

где мы ввели обозначения для потоков

$$K_i = J_i - \frac{c_i}{h} J_q \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (6.6)$$

При помощи соотношения $\sum_i J_i = 0$ можно выразить первоначальные потоки через K_i :

$$J_q = -h \sum_{i=1}^n K_i, \quad (6.7)$$

$$J_i = K_i - c_i \sum_{k=1}^n K_k, \quad (6.8)$$

$$J'_q = J_q - \sum_{i=1}^n h_i J_i = - \sum_{i=1}^n h_i K_i. \quad (6.9)$$

Мы можем записать феноменологические уравнения (применяя принцип Кюри) в форме

$$K_i = \sum_{k=1}^n a_{ik} \text{ grad } \psi_k, \quad \text{или} \quad K = a \cdot \text{grad } \psi, \quad (6.10)$$

$$m_i = \sum_{k=1}^n b_{ik} \psi_k, \quad \text{или} \quad m = b \cdot \psi. \quad (6.11)$$

Чтобы установить связь между величинами b и l , вспомним, что

$$J_j = - \sum_{j'=1}^r l_{jj'} \frac{A_{j'}}{T} = - \sum_{j'=1}^r \sum_{k=1}^r l_{jj'} \gamma_{kj'} \frac{\mu_k}{T}. \quad (6.12)$$

Подставляя (6.12) в уравнение

$$m_i \equiv \sum_{j=1}^r v_{ij} J_j = \sum_{j=1}^n b_{ij} \psi_j, \quad (6.13)$$

получаем следующее соотношение между коэффициентами b_{ij} и химическими кинетическими коэффициентами l_{ij} :

$$b_{ik} = \sum_{j,j'=1}^r v_{ij} l_{jj'}, v_{kj'}. \quad (6.14)$$

Это показывает, что \mathbf{b} есть матрица ранга $r \leq n$. Соотношения взаимности записываются следующим образом:

$$a_{ik} = a_{ki}, \quad \text{или} \quad \mathbf{a} = \tilde{\mathbf{a}}, \quad (6.15)$$

$$b_{ik} = b_{ki}, \quad \text{или} \quad \mathbf{b} = \tilde{\mathbf{b}}. \quad (6.16)$$

причем последнее равенство следует из соотношения Онсагера $l_{jj'} = l_{j',j}$ и соотношения (6.14). Мы можем диагонализировать две симметричные матрицы \mathbf{a} и \mathbf{b} одновременно при помощи конгруэнтного преобразования:

$$\tilde{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{a} \cdot \mathbf{Q} = \mathbf{U}, \quad (6.17)$$

$$\tilde{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{b} \cdot \mathbf{Q} = \mathbf{\Lambda}, \quad (6.18)$$

где \mathbf{U} — единичная матрица, а $\mathbf{\Lambda}$ — диагональная матрица с диагональными элементами $\Lambda_1, \dots, \Lambda_r \neq 0$ (остальные диагональные элементы равны нулю). Величины Λ_i являются корнями уравнения $\det |\mathbf{b} - \mathbf{\Lambda a}| = 0$ и представляют собой меру скоростей химических реакций по сравнению с процессами переноса. Элементы матриц \mathbf{Q} и $\mathbf{\Lambda}$ зависят от элементов матриц \mathbf{a} и \mathbf{b} . Вводим величины

$$\mathbf{K}^* = \tilde{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{K}, \quad \mathbf{m}^* = \tilde{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{m}, \quad \psi^* = \mathbf{Q}^{-1} \cdot \psi \quad \text{и} \quad \mathbf{c}^* = \tilde{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{c}, \quad (6.19)$$

где \mathbf{c} представляет набор концентраций c_1, c_2, \dots, c_n . Тогда мы получаем уравнения для каждого компонента отдельно

$$\mathbf{K}_i^* = \text{grad } \psi_i^*, \quad \text{или} \quad \mathbf{K}^* = \text{grad } \psi^*, \quad (6.20)$$

$$\mathbf{m}_i^* = \Lambda_i \psi_i^*, \quad \text{или} \quad \mathbf{m}^* = \mathbf{\Lambda} \cdot \psi^*, \quad (6.21)$$

где мы приняли, что величины a и b , а следовательно, и элементы \mathbf{Q} не зависят от пространственных координат.

Рассмотрим случай наличия градиента температуры в некотором направлении (x -направлении). Выберем начало системы координат $x = 0$ в середине резервуара длиной l , заключающего в себе систему. При $x = -1/2 l$ температура равна T , а при $x = 1/2 l$ температура равна $T + \Delta T$. Когда достигается стационарное со-

стояние, поток J_i еще не равен нулю (за исключением стенок сосуда, где выполняется граничное условие $J_i = 0$). Дивергенция этого потока компенсируется образованием вещества в химических реакциях, как это следует из уравнения массы [см. (2.9)]:

$$\frac{\partial J_i}{\partial x} = m_i. \quad (6.22)$$

Уравнение сохранения энергии в стационарном состоянии имеет вид [см. (2.21)]

$$\frac{\partial J_q}{\partial x} = 0. \quad (6.23)$$

(Для определенности мы приняли, что $\vartheta = 0$.) Учитывая (6.6), в линейном приближении уравнения (6.22) и (6.23) можно записать в виде

$$\frac{\partial K_i}{\partial x} = m_i. \quad (6.24)$$

[В уравнениях (6.22) — (6.24) величины J_i , J_q и K_i являются x -компонентами соответствующих векторов.]

Подставляя феноменологические уравнения (6.10) и (6.11) в (6.24), получаем в обозначениях (6.19) дифференциальные уравнения

$$\frac{\partial^2 \psi_i^*}{\partial x^2} = \Lambda_i \psi_i^* \quad \text{или} \quad \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} = \Lambda \cdot \psi^*. \quad (6.25)$$

Переменные в уравнении (6.25) разделены, так что нетрудно получить его решение:

$$\psi_i^*(x) = -\frac{c_i^* J_q}{h} \frac{l_i}{2} \frac{\operatorname{sh}(2x/l_i)}{\operatorname{ch}(l/l_i)} \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (6.26)$$

где $l_i = 2/\sqrt{\Lambda_i}$ — характеристическая длина ($l_i = \infty$, если $i > r$). Заметим, что граничные условия на стенках ($J_i = 0$) удовлетворяются.

Ограничимся теперь простейшим случаем бинарной смеси ($n = 2$), в которой возможна только одна химическая реакция ($r = 1$); при этом $\Lambda_1 \neq 0$, $\Lambda_2 = 0$. Из соотношения Гиббса — Дюгема

$$h \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{T(x)} + \sum_{i=1}^n c_i^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_i^*(x) = 0, \quad (6.27)$$

используя (6.26), можно получить $T(x)$ как функцию J_q , l и l_1 :

$$T(x) = T(0) - \left(\frac{T}{h}\right)^2 J_q \left\{ (c_1^*)^2 \frac{l_1}{2} \frac{\operatorname{sh}(2x/l_1)}{\operatorname{ch}(l/l_1)} + (c_2^*)^2 x \right\}, \quad (6.28)$$

где T/h — среднее значение. Теперь, используя (6.28) и уравнение теплопроводности

$$J_q = -\kappa(x) \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (6.29)$$

можно вычислить зависимость κ от x :

$$\frac{1}{\kappa(x)} = \left(\frac{T}{h}\right)^2 \left\{ (c_1^*)^2 \frac{\operatorname{ch}(2x/l_1)}{\operatorname{ch}(l/l_1)} + (c_2^*)^2 \right\}. \quad (6.30)$$

Теплопроводность κ является также функцией четырех матричных элементов матриц \mathbf{Q} и Λ_1 . Эти последние величины являются функциями матриц феноменологических коэффициентов \mathbf{a} и \mathbf{b} , которые в свою очередь можно выразить через феноменологические коэффициенты λ , $D' = D''$, D (см. § 5) и один химический коэффициент l_{11} . Следовательно, в конечном счете $\kappa = \kappa(x, \lambda, D', D, l_{11})$. В результате вычислений имеем

$$\frac{1}{\kappa(x)} = \frac{\operatorname{ch}(2x/l_1)}{\operatorname{ch}(l/l_1)} \left(\frac{1}{\kappa_0} - \frac{1}{\kappa_\infty} \right) + \frac{1}{\kappa_\infty}, \quad (6.31)$$

где

$$\kappa_0 = \lambda - \rho c_1^2 c_2 \mu_{11} T \frac{(D')^2}{D}, \quad (6.32)$$

$$\kappa_\infty = \lambda + 2\rho c_1 c_2 D' \Delta h + \rho_2 D \frac{(\Delta h)^2}{T \mu_{11}}, \quad (\Delta h = h_1 - h_2), \quad (6.33)$$

$$l_1 = \frac{2}{\sqrt{\Lambda_1}} = \frac{2}{v_1} \sqrt{\frac{\rho_2 T \{ D \lambda \mu_{11}^{-1} - (D')^2 c_1^2 c_2 \rho T \}}{l_{11} \{ \lambda + 2\rho c_1 c_2 D' \Delta h + \rho_2 D (\Delta h)^2 / T \mu_{11} \}}}. \quad (6.34)$$

Представляют интерес два частных случая.

а) В системе полностью отсутствуют химические реакции ($l_{11} = 0$, следовательно, $l_1 = \infty$). Этот случай обсуждался в § 5. Согласно (6.31), получаем, что при этом $\kappa(x) = \kappa_0$, причем для стационарного состояния значение последней величины, определяемое формулой (6.32), равно величине κ в формулах (5.17) и (5.19).

б) Реакции настолько быстры по сравнению со скоростью диффузионных потоков, что система находится в условиях химического равновесия ($l_{11} = \infty$) и, следовательно, $l_1 = 0$. Тогда, согласно (6.31), $\kappa(x) = \kappa_\infty$, причем значение последней величины определяется формулой (6.33).

Практически в формулах (6.32) и (6.33) можно пренебречь членами, содержащими D' , потому что во всех экспериментально реализуемых случаях отношение D'/D очень мало (см. § 5). Таким образом, вместо (6.32) и (6.33) можно написать

$$\kappa_0 = \lambda, \quad (6.35)$$

$$\kappa_\infty = \lambda + \frac{\rho_2 D (\Delta h)^2}{T \mu_{11}} > \kappa_0. \quad (6.36)$$

Предположим, что мы имеем реакцию $A_2 \rightleftharpoons 2A$, причем при диссоциации молекулы A_2 поглощается энергия. В рассматриваемом стационарном состоянии вещество A_2 будет иметь более низкую концентрацию при более высокой температуре, а вещество A — более низкую концентрацию при более низкой температуре. Таким образом, благодаря химической реакции осуществляется дополнительная передача тепла [см. второй член в (6.36)]. Приведем здесь примерные значения характерных величин для газа:

$$\left. \begin{aligned} \text{Теплота реакции } r &= M_1 \Delta h = 10^{-3} - 10^{-4} \text{ кал/моль,} \\ \text{Теплопроводность } \lambda &\approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ кал/см} \cdot \text{сек} \cdot ^\circ\text{C,} \\ \text{Коэффициент диффузии } D &\approx 10^{-1} \text{ см}^2/\text{сек.} \end{aligned} \right\} \quad (6.37)$$

При подстановке этих величин второй член в формуле (6.36) может быть одного порядка величины с λ или даже больше λ . Для жидкости r и ρ_{11} имеют тот же порядок величины, что и для газа, а λ в 100 раз больше. Плотность ρ_2 жидкости, конечно, значительно больше плотности газа, но коэффициент диффузии D настолько меньше, что в итоге фактор $\rho_2 D$ несколько меньше. Следовательно, в случае жидкости второй член в формуле (6.36) пренебрежимо мал по сравнению с первым.

Мы можем записать (6.34) в следующем виде, пренебрегая членами, содержащими D' :

$$\frac{1}{l_1} \sim \frac{1}{2} \sqrt{k \left(\frac{1}{D} + \frac{N_1 r^2}{R T^2 \lambda} \right)}, \quad (6.38)$$

где $k = l_{11} R v_1^2 / N_1 M_1^2$ называется константой химической реакции (N_1 — молярная концентрация). Из этого соотношения следует, что длина l_1 является мерой того, насколько важную роль играет скорость химической реакции при наличии процессов переноса, характеризующихся коэффициентами λ и D .

Типичная скорость реакции в газах $k \approx 10^{-1} \text{ сек}^{-1}$. Используя разумные значения коэффициентов переноса, получаем характеристическую длину l_1 порядка 1 см. В жидкостях значения k могут изменяться, скажем, от 10^{-1} до 10^{-5} сек^{-1} , откуда следует, что l_1 лежит примерно между 10^{-2} и 1 см.

Аналогичным образом, как описывалось выше, мы можем получить формулу для распределения вещества. В частности, имеем

$$\frac{\Delta c_1}{\Delta T} = \frac{x - \lambda - (\Delta h) \rho c_1 c_2 D'}{\rho c_1 \mu_{11} T D' + (\Delta h) \rho D}, \quad (6.39)$$

где Δc_1 и ΔT представляют собой разности концентраций и температуры на двух концах сосуда. В отсутствие химических реак-

ний это выражение принимает вид

$$\frac{\Delta c_1}{\Delta T} = -c_1 c_2 \frac{D'}{D}. \quad (6.40)$$

Этот результат был уже получен в § 5. В предельном случае химического равновесия из (6.39) следует, что

$$\frac{\Delta c_1}{\Delta T} = \frac{c_2 \Delta h}{\mu_{11} T}, \quad (6.41)$$

где разность концентраций определяется теплотой реакции Δh .

Приложение I

Принцип Кюри

Принцип Кюри (см. § 4) касается влияния свойств пространственной симметрии системы на феноменологические коэффициенты линейных законов. Наличие свойств симметрии может привести к тому, что компоненты потоков будут зависеть не от всех компонент сил. В частности, этот принцип означает, что в изотропной системе потоки и силы разной тензорной размерности не могут быть связаны между собой.

Мы имеем дело с потоками и термодинамическими силами, описываемыми тензорами нулевого, первого и второго рангов (соответственно скалярами, векторами и тензорами). Для простоты рассмотрим только одно скалярное и одно векторное явления. Возникновение энтропии в этом случае может быть выражено формулой

$$\sigma = J^s X^s + J^v \cdot X^v. \quad (\text{П1.1})$$

В общем случае, т. е. при отсутствии указанных выше свойств симметрии, все компоненты потоков зависят от всех компонент сил:

$$J^s = L^{ss} X^s + L^{sv} \cdot X^v, \quad (\text{П1.2})$$

$$J^v = L^{vs} X^s + L^{vv} \cdot X^v. \quad (\text{П1.3})$$

Феноменологические коэффициенты представляют собой скаляр (L^{ss}), два вектора (L^{sv} , L^{vs}) и тензор (L^{vv}), так что всего имеется 16 коэффициентов.

Обратимся теперь к примеру изотропной системы. Тензорная величина L ранга n преобразуется при ортогональном преобразовании A (с $\det A = |A| = \pm 1$) следующим образом ¹⁾:

$$L'_{i_1, i_2, \dots, i_n} = \sum_{j_1, j_2, \dots, j_n} A_{i_1}^{j_1} A_{i_2}^{j_2} \dots A_{i_n}^{j_n} L_{j_1, j_2, \dots, j_n}. \quad (\text{П1.4})$$

¹⁾ Это справедливо для полярных тензоров, тогда как для аксиальных тензоров в формулу (П1.4) войдет еще множитель $|A|$.

Индексы i_k и j_k обозначают декартовы компоненты. В сокращенном виде записываем (П1.4) так:

$$\mathbf{L}' = \mathbf{A}^n(\cdot) \mathbf{L}, \quad (\text{П1.5})$$

где \mathbf{A}^n обозначает упорядоченное произведение, а через (\cdot) обозначено n -мерное свертывание. В общем случае (симметрия отсутствует) $\mathbf{L}' \neq \mathbf{L}$. Свойство пространственной симметрии выражается в том, что существует такое преобразование \mathbf{A} , что величина \mathbf{L} остается при этом преобразовании инвариантной

$$\mathbf{L}' = \mathbf{L} \quad (\text{П1.6})$$

или, используя (П1.5),

$$\mathbf{A}^n(\cdot) \mathbf{L} = \mathbf{L}. \quad (\text{П1.7})$$

Одним из свойств симметрии изотропной системы является инвариантность относительно *инверсии* ($|\mathbf{I}| = -1$):

$$\begin{aligned} x' &= -x, \\ y' &= -y, \\ z' &= -z, \end{aligned} \quad (\text{П1.8})$$

или

$$\mathbf{r}' = \mathbf{I} \cdot \mathbf{r}, \quad \text{где} \quad \mathbf{I} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{П1.9})$$

Если $\mathbf{A} = \mathbf{I}$, то соотношение (П1.7) принимает вид

$$(-1)^n \mathbf{L} = \mathbf{L}. \quad (\text{П1.10})$$

Из этого результата следует, что все коэффициенты \mathbf{L} с n нечетным исчезают, поскольку для таких коэффициентов, согласно (П1.10), мы должны иметь $\mathbf{L} = -\mathbf{L}$, т. е. $\mathbf{L} = 0$. Это означает, что в интересующем нас случае ($n=1$) векторные коэффициенты \mathbf{L}^{sv} и \mathbf{L}^{vs} обращаются в нуль. Таким образом, можно положить в соотношениях (П1.2) и (П1.3):

$$\mathbf{L}^{sv} = 0 \quad (\text{П1.11})$$

и

$$\mathbf{L}^{vs} = 0. \quad (\text{П1.12})$$

Свойство инвариантности изотропной системы относительно инверсии уже достаточно для того, чтобы получить принцип Кюри в нашем частном случае: силы и потоки различной тензорной размерности не могут быть связаны между собой.

Изотропная система обладает, кроме того, еще одним свойством симметрии, а именно инвариантностью относительно *вращения* \mathbf{R} ($|\mathbf{R}| = 1$). Для скалярного коэффициента L^{ss} соотношение (П1.7) с заменой \mathbf{A} на \mathbf{R} выполняется тривиально, так что коэф-

коэффициент L^{ss} может быть не равным нулю. Чтобы получить сведения относительно тензора \mathbf{L}^{vv} , используем то обстоятельство, что скаляр является инвариантом относительно вращения системы координат:

$$\mathbf{L}^{vv} : \mathbf{ab} = \mathbf{L}'^{vv} : \mathbf{a'b'}, \text{ или } \sum_{\alpha, \beta=1}^3 L_{\alpha\beta}^{vv} a_{\alpha} b_{\beta} = \sum_{\alpha, \beta=1}^3 L'_{\alpha\beta}{}^{vv} a'_{\alpha} b'_{\beta}, \quad (\text{П1.13})$$

где \mathbf{ab} — диадное произведение двух произвольных векторов \mathbf{a} и \mathbf{b} . Изотропность системы означает, что тензор \mathbf{L}^{vv} инвариантен относительно произвольного вращения \mathbf{R} . Таким образом, из (П1.13) имеем

$$\mathbf{L}^{vv} : \mathbf{ab} = \mathbf{L}^{vv} : \mathbf{a'b'}. \quad (\text{П1.14})$$

Это соотношение показывает, что билинейное выражение из компонент \mathbf{a} и \mathbf{b} после преобразования переходит в билинейное выражение из компонент $\mathbf{a'}$ и $\mathbf{b'}$ с теми же коэффициентами, а именно элементами тензора \mathbf{L}^{vv} . Следовательно, соотношение (П1.14) линейно по билинейным инвариантам \mathbf{a} и \mathbf{b} . Существует только один такой билинейный инвариант \mathbf{a} и \mathbf{b} , а именно, их скалярное произведение $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$. Таким образом, мы приходим к выводу, что соотношение (П1.14) дает

$$L^{vv}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}), \quad (\text{П1.15})$$

где L^{vv} — скаляр. Тогда тензор \mathbf{L}^{vv} должен иметь форму

$$\mathbf{L}^{vv} = L^{vv} \mathbf{U}, \quad (\text{П1.16})$$

где \mathbf{U} — единичная матрица (с элементами $\delta_{\alpha\beta}$).

Конечный результат может быть выражен при помощи двух скалярных коэффициентов L^{ss} и L^{vv} , как это следует из (П1.2) и (П1.3) при использовании (П1.11), (П1.12) и (П1.16):

$$\mathbf{J}^s = L^{ss} \mathbf{X}^s, \quad (\text{П1.17})$$

$$\mathbf{J}^v = L^{vv} \mathbf{X}^v. \quad (\text{П1.18})$$

Если имеют место более одного скалярного и более одного векторного явлений, то эффекты наложения могут наблюдаться только между скалярными и только между векторными явлениями.

Тот же самый метод можно применить к системе с тензорными потоками (вязкий поток). При этом мы получаем описание скалярного явления второй вязкости [см. (4.5)] и тензорного явления обычной вязкости [включающей, как показывает формула (4.4), симметрические тензоры с нулевым следом], причем в каждом случае только один коэффициент отличен от нуля (соответственно $L^{ss} = \eta_v$ и $L^{tt} = 2\eta$). В последнем случае имеем

$$(\mathbf{J}^t)^s = L^{tt} (\mathbf{X}^t)^s. \quad (\text{П1.19})$$

Ту же общую процедуру можно применить к системам, обладающим симметрией более низкого порядка, чем изотропность, например к кристаллу с кубической симметрией. В этом случае мы вновь получаем соотношения (П1.17) и (П1.18), а также тензорное соотношение с двумя существенно различными коэффициентами вместо одного коэффициента, входящего в (П1.19).

Приложение II

Соотношения Онсагера для векторных явлений

Соотношения Онсагера были доказаны для схемы, в которой потоки рассматривались как производные по времени от термодинамических переменных α , а силы представляли собой линейные комбинации X переменных α . Однако это не верно для векторных потоков (потоки тепла и потоки диффузии) и тензорных потоков (тензор вязких напряжений), которые входят в выражение для локального возникновения энтропии σ .

Рассмотрим в качестве примера теплопроводность в анизотропном кристалле, принимая, что отсутствует тепловое расширение и нет магнитного поля. Чтобы найти потоки и термодинамические силы, к которым относится теорема Онсагера, напомним вначале полученное в § 3 выражение для полного возникновения энтропии для адиабатически изолированной системы

$$\frac{dS}{dt} = \int \sigma dV = \int \mathbf{J}_q \cdot \text{grad} \frac{1}{T} dV. \quad (\text{П2.1})$$

Интегрируя по частям, находим

$$\frac{dS}{dt} = - \int \frac{1}{T} \text{div} \mathbf{J}_q dV. \quad (\text{П2.2})$$

Но, согласно (2.21), $\text{div} \mathbf{J}_q$ связана с производной по времени от энергии, так что имеем (поскольку, по предположению, плотность ρ постоянна)

$$\frac{dS}{dt} = \rho \int \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} dV. \quad (\text{П2.3})$$

Так как энергия адиабатически изолированной системы постоянна

$$\int \frac{\partial u}{\partial t} dV = 0, \quad (\text{П2.4})$$

мы можем переписать (П2.3) в виде

$$\frac{dS}{dt} = \rho \int \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \frac{\partial \Delta u}{\partial t} dV = - \frac{\rho}{T_0^2} \int \Delta T(\mathbf{r}) \dot{\Delta u}(\mathbf{r}) dV, \quad (\text{П2.5})$$

где $\Delta(1/T) = [1/T(\mathbf{r})] - (1/T_0)$, а T_0 — равновесная температура (\mathbf{r} определяет положение элемента массы в пространстве). Выражение (П2.5) является билинейной формой относительно термодинамической силы $X(\mathbf{r}) = -(\rho/T_0)\Delta T(\mathbf{r})$ и потока $\dot{\mathbf{a}}(\mathbf{r}) = \Delta \mathbf{u}(\mathbf{r})$, так что мы можем написать феноменологическое уравнение

$$\Delta \mathbf{u}(\mathbf{r}) = -\frac{\rho}{T_0^2} \int K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta T(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (\text{П2.6})$$

и соответствующее соотношение Онсагера

$$K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = K(\mathbf{r}', \mathbf{r}). \quad (\text{П2.7})$$

Исследуем теперь влияние этих соотношений на систему коэффициентов \mathbf{L} , которые входят в феноменологическое уравнение $\mathbf{J}_q = -\mathbf{L} \cdot \text{grad } T$. Подставляя это уравнение в локальное уравнение для сохранения энергии, получаем

$$\rho \Delta \dot{\mathbf{u}}(\mathbf{r}) = \nabla \cdot \mathbf{L} \cdot \nabla \Delta T(\mathbf{r}), \quad (\text{П2.8})$$

где $\nabla = \partial/\partial \mathbf{r}$. Применяя δ -функцию, это соотношение можно записать в форме (П2.6) ($\nabla' = \partial/\partial \mathbf{r}'$)

$$\begin{aligned} \rho \Delta \dot{\mathbf{u}}(\mathbf{r}) &= \int \{ \nabla' \cdot \mathbf{L}' \cdot \nabla' \Delta T(\mathbf{r}') \} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \\ &= \int \nabla' \cdot \{ \tilde{\mathbf{L}}' \cdot \nabla' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \} \Delta T(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (\text{П2.9})$$

Последнее равенство получается в результате двух последовательных интегрирований по частям. Соотношение Онсагера (П2.7) можно теперь переписать в виде

$$\nabla' \cdot \{ \tilde{\mathbf{L}}' \cdot \nabla' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \} = \nabla \cdot \{ \tilde{\mathbf{L}} \cdot \nabla \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \} \quad (\text{П2.10})$$

или, после исключения δ -функции,

$$\nabla \cdot \mathbf{L} = \nabla \cdot \tilde{\mathbf{L}}. \quad (\text{П2.11})$$

Эти соотношения не тождественны соотношениям взаимности $\mathbf{L} = \tilde{\mathbf{L}}$, приведенным в § 4, потому что в (П2.11) входит ∇ -оператор. Причина этого состоит в следующем. Разделив \mathbf{L} на симметричную и антисимметричную части:

$$\begin{aligned} \mathbf{L} &= \mathbf{L}^s + \mathbf{L}^a, \quad \text{причем} \quad \mathbf{L}^s = \frac{\mathbf{L} + \tilde{\mathbf{L}}}{2} \\ &\quad \mathbf{L}^a = \frac{\mathbf{L} - \tilde{\mathbf{L}}}{2}, \end{aligned} \quad (\text{П2.12})$$

можно написать

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial u}{\partial t} &= -\text{div } \mathbf{J}_q = \nabla \cdot (\mathbf{L} \cdot \nabla T) = \mathbf{L} : \nabla \nabla T + (\nabla \cdot \mathbf{L}) \cdot \nabla T = \\ &= \mathbf{L}^s : \nabla \nabla T + \{ \nabla \cdot (\mathbf{L}^s + \mathbf{L}^a) \} \cdot \nabla T. \end{aligned} \quad (\text{П2.13})$$

Соотношение (П2.11) есть не что иное, как $\nabla \cdot \mathbf{L}^a = 0$. Но поскольку только $\nabla \cdot \mathbf{L}^a$ имеет физический смысл (в силу соотношения (П2.13) и того факта, что только величина $\text{div } \mathbf{J}_q$ является измеримой величиной) это показывает, что \mathbf{L}^a в отсутствие магнитного поля есть ненаблюдаемая величина, которую для удобства можно принять равной нулю: $\mathbf{L}^a = 0$. Тогда $\mathbf{L} = \mathbf{L}^s$ и мы получаем соотношения Онсагера в их обычной форме

$$\mathbf{L} = \tilde{\mathbf{L}}. \quad (\text{П2.14})$$

Если приложено внешнее магнитное поле, то тем же самым методом находим

$$\mathbf{L}^s(\mathbf{B}) = \mathbf{L}^s(-\mathbf{B}) \quad (\text{П2.15})$$

и

$$\nabla \cdot \mathbf{L}^a(\mathbf{B}) = -\nabla \cdot \mathbf{L}^a(-\mathbf{B}). \quad (\text{П2.16})$$

Как и ранее, можно показать, что соотношение (П2.16) физически эквивалентно соотношению

$$\mathbf{L}^a(\mathbf{B}) = -\mathbf{L}^a(-\mathbf{B}) \quad (\text{П2.17})$$

и таким образом из (П2.15) и (П2.17) находим

$$\mathbf{L}(\mathbf{B}) = \tilde{\mathbf{L}}(-\mathbf{B}), \quad (\text{П2.18})$$

т. е. опять обычное выражение для соотношений Онсагера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Prigogine I., Etude Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles, Liège, 1947.
2. De Groot S. R., Thermodynamics of Irreversible Processes, Amsterdam, 1951. (Имеется перевод: С. де Гроот, Термодинамика необратимых процессов, М., 1956.)

Соотношения Онсагера для векторных явлений

Р. Ф И Ш И*

Как впервые отметил Казимир [1, 2], предложенное Онсагером доказательство соотношений взаимности для феноменологических коэффициентов в уравнениях, описывающих необратимые процессы, справедливо лишь для скалярных явлений. Действительно, Онсагер [3] рассматривает случай, когда необратимые „потоки“ представляют собой производные по времени параметров термодинамического состояния, что справедливо только для дискретных систем или для таких процессов, как химические реакции или явления релаксации в непрерывных системах. Феноменологические же уравнения, в которых фигурируют поток тепла, поток материи или поток вязкости, не имеют той формы, которая необходима для получения соотношений Онсагера. Казимир, а также де Гроот и Мазур [4–6] расширили область применимости теории. Так, Казимир рассмотрел случай распространения тепла в анизотропных кристаллах; Мазур и де Гроот рассматривали, кроме того, электропроводность при наличии внешнего магнитного поля.

В обоих методах упомянутая выше трудность по существу устраняется путем введения некоторого соотношения (обычно дифференциального) между феноменологическими потоками J_i и производными по времени флуктуаций α_i , типа соотношения

$$\dot{\alpha}_i = - \operatorname{div} J_i. \quad (1)$$

Так, Казимир вводит вспомогательные уравнения с бесконечным числом коэффициентов в форме, дающей возможность применить первоначальную теорию Онсагера,

$$\dot{\alpha}(r) = \int k(r, r') \alpha(r') dr', \quad (2)$$

и старается найти связь между этими фиктивными и истинными феноменологическими коэффициентами.

Де Гроот и Мазур идут более прямым путем, обобщая формализм теории флуктуаций таким образом, чтобы его можно было

* R. Fieschi (Istituto di Fisica dell' Università, Milano).

применить и для потоков, описывающих векторные и тензорные необратимые процессы.

Здесь мы покажем в общих чертах, как можно применить эту теорию к изучению гальваномагнитных и термомагнитных явлений в анизотропных металлах [7].

Используя законы сохранения заряда и внутренней энергии и уравнение Гиббса для энтропии, легко получить уравнение для локального возникновения энтропии σ :

$$T\sigma = -J_s \cdot \text{grad } T - i \cdot \text{grad} \left(\varphi + \frac{\mu}{e} \right), \quad (3)$$

где J_s — поток энтропии, i — электрический ток, T — абсолютная температура, φ — электрический потенциал, μ — химический потенциал электронов на единицу массы, e — заряд электрона. При выводе уравнения движение электрона предполагалось достаточно медленным, чтобы можно было пренебречь влиянием индуцированного магнитного поля. Используя потоки и силы, входящие в уравнение для локального возникновения энтропии, можно установить, что феноменологические уравнения имеют вид линейных соотношений:

$$i = -L_{ee} \cdot \text{grad} \frac{\mu}{e} - L_{es} \cdot \text{grad } T, \quad (4)$$

$$J_s = -L_{se} \cdot \text{grad} \frac{\mu}{e} - L_{ss} \cdot \text{grad } T. \quad (5)$$

Здесь L_{ee} — тензор электропроводности, L_{ss} — тензор теплопроводности, а L_{se} и L_{es} описывают смешанные эффекты (эффекты наложения). Все эти коэффициенты являются функциями как координат, так и магнитного поля.

Чтобы применять теорию флуктуаций, необходимо выразить энтропию всей энергетически изолированной системы через флуктуации параметров, определяющих термодинамическое состояние системы, и через переменные, сопряженные с этими параметрами. Это можно сделать, интегрируя по объему системы уравнение (3) для локального возникновения энтропии

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma dV = -\frac{1}{T_0} \int_V \left(\Delta T \Delta \dot{s}_v + \frac{\Delta \tilde{\mu}}{e} \Delta \dot{\rho}_e \right) dV; \quad (6)$$

здесь T_0 означает равновесное значение температуры, ΔT , Δs_v и $\Delta \rho_e$ представляют собой соответственно локальные флуктуации температуры, энтропии и электронной плотности; $\Delta \tilde{\mu}$ — флуктуация электрохимического потенциала $\tilde{\mu} \equiv e\varphi + \mu$.

Было показано [3, 8], что применение условия микроскопической обратимости к макроскопическим термодинамическим пере-

менным приводит к следующим соотношениям:

$$\overline{\Delta s_v(\mathbf{r}) \Delta \dot{s}_v(\mathbf{r}') \{B, B'\}} = \overline{\Delta s_v(\mathbf{r}') \Delta \dot{s}_v(\mathbf{r}) \{-B, -B'\}}, \quad (7)$$

$$\overline{\Delta \rho_e(\mathbf{r}) \Delta \dot{\rho}_e(\mathbf{r}') \{B, B'\}} = \overline{\Delta \rho_e(\mathbf{r}') \Delta \dot{\rho}_e(\mathbf{r}) \{-B, -B'\}}, \quad (8)$$

$$\overline{\Delta \rho_e(\mathbf{r}) \Delta \dot{s}_v(\mathbf{r}') \{B, B'\}} = \overline{\Delta s_v(\mathbf{r}') \Delta \dot{\rho}_e(\mathbf{r}) \{-B, -B'\}}, \quad (9)$$

где B и B' означают напряженности магнитного поля в точках \mathbf{r} и \mathbf{r}' , в которых производятся усреднения. Входящие в эти соотношения локальные производные по времени следует рассматривать как средние скорости затухания флуктуаций [3].

Связь между макроскопическими потоками дается законами сохранения (уравнениями баланса), которые в нашем случае имеют вид

$$\Delta \dot{\rho}_e = -\operatorname{div} \mathbf{i} \quad (10)$$

и

$$\Delta \dot{s}_v = -\operatorname{div} \mathbf{J}_s + \sigma. \quad (11)$$

Таким образом, пренебрегая флуктуационными членами второго порядка, возникающими в уравнении (11), имеем вместо соотношения (7)

$$\begin{aligned} & \overline{\Delta s_v(\mathbf{r}) \left\{ -\operatorname{div}' \cdot \left[-\mathbf{L}_{se}(\mathbf{r}', B') \cdot \operatorname{grad}' \frac{\Delta \tilde{\mu}(\mathbf{r}')}{e} - \mathbf{L}_{ss}(\mathbf{r}', B') \cdot \operatorname{grad}' \Delta T(\mathbf{r}') \right] \right\}} = \\ & = \overline{\Delta s_v(\mathbf{r}') \left\{ -\operatorname{div} \cdot \left[-\mathbf{L}_{se}(\mathbf{r}, -B) \cdot \operatorname{grad} \frac{\Delta \tilde{\mu}(\mathbf{r})}{e} - \mathbf{L}_{ss}(\mathbf{r}, -B) \cdot \operatorname{grad} \Delta T(\mathbf{r}) \right] \right\}}. \end{aligned} \quad (12)$$

В этом выводе было сделано обычное предположение, что средняя скорость затухания флуктуаций подчиняется феноменологическим макроскопическим законам.

Подобные же соотношения получаются из (8) и (9). В более общем случае обе части уравнения будут содержать выражения вида

$$\overline{\alpha_i(\mathbf{r}) \sum_e \Omega_e(\mathbf{r}') \alpha_e(\mathbf{r}')}, \quad (13)$$

где $\Omega(\mathbf{r})$ — дифференциальный оператор

$$\Omega(\mathbf{r}) = \sum_{p, q, s} a_{p, q, s}(\mathbf{r}) \frac{\partial^{p+q+s}}{\partial x_1^p \partial x_2^q \partial x_3^s}; \quad (14)$$

причем коэффициенты его не зависят от параметров состояния.

Чтобы получить явное выражение для приведенного выше среднего значения, необходимо обобщить обычно используемые

формулы для средних от произведений флуктуаций α_i и сопряженных переменных X_j :

$$\overline{\alpha_i(\mathbf{r}) X_j(\mathbf{r}')} = -k\delta_{ij}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (15)$$

Здесь мы будем использовать обобщенное выражение, непосредственно вытекающее из (15):

$$\overline{\alpha_i(\mathbf{r}) \Omega(\mathbf{r}') X_j(\mathbf{r}')} = -k\delta_{ij}\Omega(\mathbf{r}')\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (16)$$

В нашем случае соотношение (16) принимает вид

$$\overline{\Delta s_v(\mathbf{r}) \operatorname{div}' \cdot \left[\mathbf{L}_{se}(\mathbf{r}', \mathbf{B}') \cdot \operatorname{grad}' \frac{\Delta \mu(\mathbf{r}')}{e} \right]} = 0, \quad (17)$$

$$\overline{\Delta s_v(\mathbf{r}) \operatorname{div}' \cdot [\mathbf{L}_{ss}(\mathbf{r}', \mathbf{B}') \cdot \operatorname{grad}' \Delta T(\mathbf{r}')] = kT \operatorname{div}' \cdot [\mathbf{L}_{ss}(\mathbf{r}', \mathbf{B}') \cdot \operatorname{grad}' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')]; \quad (18)$$

причем div' и grad' означают, что операторы действуют на переменные со штрихами. Можно также получить аналогичные выражения, содержащие $\Delta \rho_e(\mathbf{r})$ вместо $\Delta s_v(\mathbf{r})$.

При помощи этих результатов теории флуктуаций из (12) можно получить соотношения Онсагера для тензора теплопроводности. Из (12) и (17) имеем

$$\overline{\Delta s_v(\mathbf{r}) \operatorname{div}' \cdot [\mathbf{L}_{ss}(\mathbf{r}', \mathbf{B}') \cdot \operatorname{grad}' \Delta T(\mathbf{r}')] = \overline{\Delta s_v(\mathbf{r}') \operatorname{div} \cdot [\mathbf{L}_{ss}(\mathbf{r}, -\mathbf{B}) \cdot \operatorname{grad} \Delta T(\mathbf{r})]} \quad (19)$$

и, используя (18), получаем

$$\operatorname{div}' [\mathbf{L}_{ss}(\mathbf{r}', \mathbf{B}') \cdot \operatorname{grad}' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] = \operatorname{div} \cdot [\mathbf{L}_{ss}(\mathbf{r}, -\mathbf{B}) \cdot \operatorname{grad} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')]. \quad (20)$$

Входящие сюда δ -функции можно исключить, умножая обе стороны на произвольную функцию $f(\mathbf{r})$ и интегрируя по \mathbf{r}'

$$\operatorname{div} \cdot [\mathbf{L}_{ss}^+(\mathbf{r}, \mathbf{B}) \cdot \operatorname{grad} f(\mathbf{r})] = \operatorname{div} \cdot [\mathbf{L}_{ss}(\mathbf{r}, -\mathbf{B}) \cdot \operatorname{grad} f(\mathbf{r})]. \quad (21)$$

Символ $^+$ означает перестановку декартовых компонент. Поскольку $f(\mathbf{r})$ есть произвольная функция, приравнявая коэффициенты в членах, содержащих первую производную от $f(\mathbf{r})$, получаем

$$\operatorname{div} \mathbf{L}_{ss}(\mathbf{B}) = \operatorname{div} \mathbf{L}_{ss}^+(-\mathbf{B}). \quad (22)$$

Далее, приравнявая коэффициенты в членах, содержащих вторую производную от $f(\mathbf{r})$, имеем

$$\mathbf{L}_{ss}^{\text{симм.}}(\mathbf{B}) = \mathbf{L}_{ss}^{\text{симм.}}(-\mathbf{B}). \quad (23)$$

Если считать, что феноменологические коэффициенты равны нулю в пустоте и что они не зависят от формы изучаемого образца, то из (19) получаем известное соотношение Онсагера

$$L_{ss}(B) = L_{ss}^+(-B).$$

Подобные же соотношения для других коэффициентов, входящих в (4) и (5), можно получить аналогичным путем из (8) и (9).

В качестве примера следствий из соотношений Онсагера для гальваномагнитных и термомагнитных явлений в изотропных металлах мы упомянем соотношение Бриджмена, которое связывает эффект Эттинггаузена и Нернста с изотермической теплопроводностью в поперечном магнитном поле.

Если положить $B=0$, то уравнения (4) и (5) будут описывать термоэлектрические эффекты. Наиболее известным следствием соотношений Онсагера является второе соотношение Томсона, связывающее термоэлектродвижущую силу и эффект Пельтье.

ЛИТЕРАТУРА

1. Casimir H. G. G., Rev. Mod. Phys., **17**, 343 (1945).
2. De Groot S. R., Thermodynamics of Irreversible Processes, Amsterdam, 1951. (Имеется перевод: С. де Гроот, Термодинамика необратимых процессов, М., 1956.)
3. Onsager L., Phys. Rev., **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931).
4. De Groot S. R., Mazur P., Phys. Rev., **94**, 218 (1954).
5. Mazur P., de Groot S. R., Phys. Rev., **94**, 224 (1954).
6. Fieschi R., Nuovo Cimento, Suppl. **1**, 1 (1955).
7. Fieschi R., de Groot S. R., Mazur P., Physica, **20**, 67 (1954).
8. De Groot S. R., Mazur P., Non-equilibrium Thermodynamics, Amsterdam, 1962.

К вопросу о статистическом обосновании неравновесной термодинамики

П. МАЗУР*

§ 1. Введение

В настоящем курсе лекций мы обсудим ряд постулатов, которые используются в неравновесной термодинамике ¹⁾. В частности, мы дадим вывод соотношений взаимности Онсагера и обсудим вопрос об использовании термодинамических функций при отсутствии равновесия.

§ 2. Параметры состояния и их флуктуации

Рассмотрим адиабатически изолированную систему, состоящую из N точечных частиц ²⁾, причем N — очень большое число. К этой системе мы будем применять основные положения классической статистической механики. Микроскопическое состояние системы описывается точкой

$$(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) \quad (1)$$

в фазовом пространстве, где $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ — трехмерные векторы, определяющие положение частиц, а $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$ — их импульсы.

В статистической механике для изучения поведения системы рассматривается представляющий ансамбль систем. Для „вековой“ (aged) системы (т. е. для адиабатически изолированной системы, которая стремится достичь состояния статистического равновесия) с энергией, лежащей между E и $E + dE$, этот ансамбль является „микроканоническим ансамблем“ и описывается следующей плотностью вероятности:

$$\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \begin{cases} \rho_0 & \text{при энергиях между } E \text{ и } E + dE; \\ 0 & \text{во всех других точках фазового пространства.} \end{cases} \quad (2)$$

* P. Mazur (Lorentz Institute, University of Leyden, Leyden).

¹⁾ Этому же вопросу посвящена глава IV книги де Гроота и Мазура [S. R. de Groot, P. Mazur, Non-equilibrium Thermodynamics (в печати)].

²⁾ Предположение о точечности частиц не является необходимым. Оно сделано здесь лишь для простоты изложения.

Здесь ρ_0 — постоянная, определяемая следующим условием нормировки:

$$\int \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 1, \quad (3)$$

где интегрирование проводится по всему фазовому пространству. Из соотношений (2) и (3) получаем

$$\frac{1}{\rho_0} = \int_{(E, E+dE)} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \equiv \Omega, \quad (4)$$

где Ω — объем фазового пространства, соответствующий области энергий $(E, E+dE)$. Для макроскопического описания нам не нужна полная система механических переменных, характеризующих микроскопическое состояние, а лишь значительно меньшее число их. В качестве этих переменных можно выбрать экстенсивные параметры (например, энергию, массу, электрический заряд и т. д.) макроскопически бесконечно малых областей внутри системы. Эти области должны содержать еще достаточно большое (в микроскопическом смысле) число частиц, так чтобы к ним можно было применить принципы статистической механики. Обозначим эту ограниченную систему параметров A_1, A_2, \dots, A_n , где n много меньше N .

Для удобства введем матричные или тензорные обозначения. Будем рассматривать величины A_i , где $i = 1, 2, \dots, n$, как компоненты вектора \mathbf{A} . Переменные \mathbf{A} являются функциями динамических переменных системы \mathbf{r}^N и \mathbf{p}^N :

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N). \quad (5)$$

Введем вероятность $f(\mathbf{A}) d\mathbf{A} = f(A_1, A_2, \dots, A_n) dA_1 dA_2 \dots dA_n$ того, что система находится в состоянии, в котором $\mathbf{A}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ лежит между \mathbf{A} и $\mathbf{A} + d\mathbf{A}$. Эта вероятность дается соотношением

$$f(\mathbf{A}) d\mathbf{A} = \int_{(\mathbf{A}, \mathbf{A}+d\mathbf{A})} \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N, \quad (6)$$

где интегрирование проводится по области фазового пространства, определяемой условием

$$\mathbf{A} \leq \mathbf{A}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \leq \mathbf{A} + d\mathbf{A}. \quad (7)$$

Преобразуя соотношение (6) с помощью (2) и (4), получаем

$$f(\mathbf{A}) d\mathbf{A} = \int_{\substack{(E, E+dE) \\ (\mathbf{A}, \mathbf{A}+d\mathbf{A})}} \rho_0 d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \approx \frac{1}{\Omega} \int_{\substack{(E, E+dE) \\ (\mathbf{A}, \mathbf{A}+d\mathbf{A})}} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = \frac{\Omega(\mathbf{A})}{\Omega}, \quad (8)$$

где $\Omega(\mathbf{A})$ представляет объем фазового пространства, содержащий точки, для которых энергия лежит между E и $E + dE$, а $\mathbf{A}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ лежит между \mathbf{A} и $\mathbf{A} + d\mathbf{A}$.

Мы будем рассматривать такие переменные \mathbf{A} , которые являются суммами большого числа микроскопических (молекулярных) переменных. Для рассматриваемых здесь экстенсивных параметров это всегда имеет место. Непосредственно видно, что таким свойством обладает число частиц (или масса) для малого объема. Энергия малой подсистемы также обладает указанным свойством. Действительно, внутри областей, для которых мы определили переменные \mathbf{A} (число частиц в них имеет величину порядка $10^{12} - 10^{16}$), находится большое число групп, содержащих 100—1000 частиц, причем энергией взаимодействия между этими группами можно пренебречь (эту энергию можно рассматривать как поверхностный эффект). Можно, далее, показать, что переменные \mathbf{A} ведут себя как суммы большого числа независимых случайных переменных, так что мы имеем право воспользоваться центральной предельной теоремой теории вероятностей. Это приводит к следующему гауссову распределению

$$f(A_1, A_2, \dots, A_N) = \sqrt{\frac{\text{Det}(g_{ij})}{(2\pi k)^n}} \exp \left[-\left(\frac{1}{2k}\right) \sum_{i,j=1}^n g_{ij} (A_i - A_i^0)(A_j - A_j^0) \right], \quad (9)$$

или в матричных обозначениях

$$f(\mathbf{A}) = \sqrt{\frac{|\mathbf{g}|}{(2\pi k)^n}} \exp \left[-\left(\frac{1}{2k}\right) \mathbf{g} : (\mathbf{A} - \mathbf{A}^0)(\mathbf{A} - \mathbf{A}^0) \right]. \quad (9a)$$

В уравнениях (9) и (9a) через $\text{Det}(g_{ij}) = |\mathbf{g}|$ обозначен определитель симметричной положительно определенной матрицы \mathbf{g} с элементами g_{ij} , а $(\mathbf{A} - \mathbf{A}^0)(\mathbf{A} - \mathbf{A}^0)$ есть диадное произведение с матричными элементами $(A_i - A_i^0)(A_j - A_j^0)$, $i, j = 1, 2, \dots, n$ и k — постоянная Больцмана. Распределение (9a) представляет собой гауссово распределение со средним значением

$$\mathbf{A}^0 = \langle \mathbf{A} \rangle \equiv \int \mathbf{A} f(\mathbf{A}) d\mathbf{A} \quad (10)$$

и среднеквадратичными отклонениями

$$\langle (\mathbf{A} - \mathbf{A}^0)(\mathbf{A} - \mathbf{A}^0) \rangle = k\mathbf{g}^{-1}; \quad (11)$$

здесь \mathbf{g}^{-1} есть матрица, обратная \mathbf{g} (т. е. $\mathbf{g}^{-1} \cdot \mathbf{g} = \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^{-1} = \mathbf{U}$, где \mathbf{U} — единичная матрица).

Вводя флуктуации α переменных \mathbf{A}

$$\alpha = \mathbf{A} - \mathbf{A}^0, \quad (12)$$

мы можем написать вместо (9)

$$f(\alpha) = \sqrt{\frac{|g|}{(2\pi k)^n}} \exp \left[- \left(\frac{1}{2k} \right) g : \alpha \alpha \right]. \quad (13)$$

Средние значения переменных α равны нулю

$$\langle \alpha \rangle = 0, \quad (14)$$

а среднеквадратичные отклонения

$$\langle \alpha \alpha \rangle = k g^{-1}. \quad (15)$$

До сих пор мы рассматривали переменные $A(r^N, p^N)$ как четные функции скоростей частиц. Для описания макроскопического состояния системы нам могут также понадобиться переменные, являющиеся нечетными функциями скоростей частиц (например, плотности импульсов и др.). Эти переменные будут обозначаться как

$$B(r^N, p^N) = [B_1(r^N, p^N), B_2(r^N, p^N), \dots, B_m(r^N, p^N)].$$

По аналогии с соотношением (6) введем теперь вероятность $f(A, B) dA dB$. Для обычно встречающихся переменных можно опять применить центральную предельную теорему и получить гауссово распределение

$$f(\alpha, \beta) = \sqrt{\frac{|g| |h|}{(2\pi k)^{n+m}}} \exp \left[\left(- \frac{1}{2k} \right) (g : \alpha \alpha + h : \beta \beta) \right], \quad (16)$$

где β — флуктуации переменных B [ср. соотношение (12)]. Смешанные члены, содержащие как α , так и β , в (16) не появляются в силу соотношения

$$f(\alpha, \beta) = f(\alpha, -\beta). \quad (17)$$

Это соотношение можно получить, выражая $f(\alpha, \beta) d\alpha d\beta$ через интеграл по объему в фазовом пространстве [ср. (8)] и принимая во внимание четности различных входящих в уравнение величин относительно перемены знака скоростей частиц. Среднеквадратичные отклонения для распределения (16) записываются следующим образом:

$$\langle \alpha \alpha \rangle = k g^{-1}, \quad \langle \beta \beta \rangle = k h^{-1}, \quad \langle \alpha \beta \rangle = 0. \quad (18)$$

В настоящем курсе лекций мы, вообще говоря, ограничимся рассмотрением переменных типа α , а результаты для переменных типа β будем обсуждать лишь в тех случаях, когда они носят существенно иной характер.

Чтобы ввести связь между вероятностью состояния и его энтропией $S(\alpha)$, используем постулат Больцмана:

$$S(\alpha) = k \ln \Omega(\alpha), \quad (19)$$

где $\Omega(\alpha)$ есть объем фазового пространства, содержащий точки, для которых энергия лежит между E и $E + dE$, а $\alpha(r^N, p^N)$ лежит между α и $\alpha + d\alpha$. Используя соотношение

$$f(\alpha) d\alpha = \frac{\Omega(\alpha)}{\Omega}, \quad (20)$$

которое непосредственно следует из (8) и (12), получаем из выражения (19)

$$S(\alpha) = k \ln f(\alpha) + c, \quad (21)$$

где c — постоянная. Следовательно,

$$f(\alpha) = c \exp \left[\frac{S(\alpha)}{k} \right], \quad (22)$$

или

$$f(\alpha) = f(0) \exp \left[\frac{\Delta S}{k} \right], \quad (23)$$

где

$$f(0) = c \exp \left[\frac{S(0)}{k} \right] \quad (24)$$

и

$$\Delta S = S(\alpha) - S(0). \quad (25)$$

Сравнивая выражения (24) и (13), находим, что

$$\Delta S = -\frac{1}{2} g : \alpha \alpha. \quad (26)$$

Выражение (26) можно рассматривать как разложение в ряд Тейлора величины $S(\alpha)$ вблизи ее максимального значения $S(0)$ с точностью до членов порядка α^2 . Таким образом, между матрицей g и термодинамической величиной $S(\alpha)$ существует следующее соотношение:

$$g_{ij} = - \left(\frac{\partial^2 S(\alpha)}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \right)_{\alpha=0}. \quad (27)$$

Наиболее вероятное состояние, соответствующее значению энтропии $S(0)$, часто называют „равновесным состоянием“ системы. Вместе с тем понятие „равновесное“ можно использовать и для характеристики распределения по возможным состояниям: распределение (13) можно назвать равновесным распределением состояний. В термодинамике мы не проводим различия между этими двумя концепциями равновесия, хотя и известно, что система, находящаяся в равновесии, флуктуирует около среднего состояния. Эквивалентность обеих концепций легко показать, вычислив среднее значение $S(\alpha)$ при помощи (26) и (15):

$$\langle S(\alpha) \rangle = S(0) - \frac{1}{2} g : \langle \alpha \alpha \rangle = S(0) - \frac{k}{2} g : g^{-1} = S(0) - \frac{1}{2} nk. \quad (28)$$

Поскольку $S(0)$ есть величина порядка Nk , а $N \gg n$, разностью между $\langle S(\alpha) \rangle$ и $S(0)$ можно пренебречь. Другими словами, распределение (13) имеет такой острый пик, что практически только „равновесное состояние“ дает вклад в среднее значение $S(\alpha)$.

Определим теперь интенсивные параметры X , сопряженные с экстенсивными параметрами α :

$$X = \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha} = -g \cdot \alpha, \quad (29)$$

где мы использовали уравнение (26). Аналогично соотношению (29) определим интенсивные параметры Y , сопряженные с β :

$$Y = \frac{\partial \Delta S}{\partial \beta} = -h \cdot \beta. \quad (30)$$

Сравнивая (15) и (29), получаем

$$\langle \alpha X \rangle = -\langle \alpha \alpha \rangle \cdot g = -kg^{-1} \cdot g = -kU. \quad (31)$$

Подобным же образом находим из (18) и (30):

$$\langle \beta Y \rangle = -kU, \quad \langle \alpha Y \rangle = \langle \beta X \rangle = 0. \quad (32)$$

Здесь я хотел бы сделать два следующих замечания:

1) На основании уравнения (20) и больцмановского постулата об энтропии, т. е. соотношения (19), мы имеем

$$S(\alpha) = k \ln \{f(\alpha) d\alpha\} + k \ln \Omega, \quad (33)$$

где

$$k \ln \Omega = S^G \quad (34)$$

есть энтропия Гиббса для микроканонического ансамбля. Таким образом, находим

$$S(\alpha) = k \ln \{f(\alpha) d\alpha\} + S^G. \quad (35)$$

Больцмановская энтропия $S(0)$ для равновесного состояния дается соотношением

$$S(0) = k \ln \{f(0) d\alpha\} + S^G. \quad (36)$$

Рассмотрим случай единственного параметра состояния α . Из (13) и (15) имеем

$$f(0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle \alpha^2 \rangle}}, \quad (37)$$

так что

$$S(0) = k \ln \left\{ \frac{d\alpha}{\sqrt{2\pi \langle \alpha^2 \rangle}} \right\} + S^G. \quad (38)$$

Величина $d\alpha$ соответствует точности измерения параметра α . Чтобы можно было говорить о флуктуациях α , эта величина должна быть значительно меньше, чем $\sqrt{\langle \alpha^2 \rangle}$. Последняя вели-

чина в соответствии с основными положениями статистической механики имеет порядок $N_\alpha^{1/2}$, где N_α обозначает число частиц в подсистеме, к которой относится индекс α . При очень точном измерении α мы имели бы

$$\frac{d\alpha}{\sqrt{2\pi\langle\alpha^2\rangle}} = O(N_\alpha^{-1/2}). \quad (39)$$

Таким образом, находим

$$S(0) \approx -\frac{1}{2} k \ln N_\alpha + S^\sigma. \quad (40)$$

Так как S^σ есть величина порядка kN , то в рамках макроскопической теории можно, разумеется, пренебречь первым членом в правой части соотношения (40) по сравнению со вторым членом; окончательно получаем

$$S(0) \approx S^\sigma. \quad (41)$$

Приведенные соображения иллюстрируют то известное обстоятельство, что для систем с большим числом степеней свободы энтропия по Гиббсу почти равна определенной по Больцману энтропии наиболее вероятного состояния.

2) Введенные нами интенсивные термодинамические параметры можно измерить следующим образом. Изолируем различные подсистемы в некоторых заданных состояниях и подождем, пока эти подсистемы в отдельности достигнут термодинамического равновесия. Затем измерим в этом изолированном состоянии интенсивные параметры, сопряженные с параметрами α . Можно показать, что найденные таким образом интенсивные параметры тождественны переменным X , определенным при помощи соотношения (29).

§ 3. Микроскопическая обратимость

В § 2 речь шла о первой функции распределения $f(\alpha)$. Рассмотрим вторую функцию распределения $f(\alpha, \alpha'; \tau)$. По определению, $f(\alpha, \alpha'; \tau) d\alpha d\alpha'$ есть совместная вероятность найти систему в некоторый начальный момент времени в состоянии, в котором $\alpha \leq \alpha(r^N, p^N) \leq \alpha + d\alpha$, а в более поздний момент времени τ — в состоянии, в котором $\alpha' \leq \alpha(r^N, p^N) \leq \alpha' + d\alpha'$.

Чтобы получить выражение для второй функции распределения, введем плотность условной вероятности в фазовом пространстве $P(r^N, p^N | r'^N, p'^N; \tau)$. Согласно определению, величина $P(r^N, p^N | r'^N, p'^N; \tau) dr'^N dp'^N$ есть вероятность найти систему в области $(r'^N, p'^N; r'^N + dr'^N, p'^N + dp'^N)$ в момент τ , если первоначально она была в точке (r^N, p^N) .

Если система первоначально находилась в точке $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ фазового пространства, то в более поздний момент времени τ она будет находиться в точке $(\mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N)$. Изменения координат $\Delta \mathbf{r}^N = \mathbf{r}'^N - \mathbf{r}^N$ и импульсов $\Delta \mathbf{p}^N = \mathbf{p}'^N - \mathbf{p}^N$ являются функциями начальных значений \mathbf{r}^N и \mathbf{p}^N и времени τ и определяются классическими уравнениями движения:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}'^N - \mathbf{r}^N &= \Delta \mathbf{r}^N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \tau), & \Delta \mathbf{r}^N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; 0) &= 0, \\ \mathbf{p}'^N - \mathbf{p}^N &= \Delta \mathbf{p}^N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \tau), & \Delta \mathbf{p}^N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; 0) &= 0. \end{aligned} \quad (42)$$

Из уравнений (42) и определения P следует, что

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N | \mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N; \tau) &= \\ &= \delta\{\mathbf{r}'^N - \mathbf{r}^N - \Delta \mathbf{r}^N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \tau)\} \cdot \delta\{\mathbf{p}'^N - \mathbf{p}^N - \Delta \mathbf{p}^N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \tau)\}, \end{aligned} \quad (43)$$

где оба сомножителя в правой части суть $3N$ -мерные δ -функции. Это значит, что плотность вероятности (43) равна нулю для всех переходов, за исключением перехода в ту точку фазового пространства, которая должна быть достигнута в соответствии с законами механики.

Из соотношения (43) следует, что плотность условной вероятности нормирована таким образом, что

$$\int P(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N | \mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N; \tau) d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N = 1. \quad (44)$$

Плотность вероятности $\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \tau)$ можно получить из плотности $\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; 0)$:

$$\rho(\mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N; \tau) = \int \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; 0) P(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N | \mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N; \tau) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N, \quad (45)$$

если учесть данное выше определение P . Для стационарного микроканонического ансамбля имеем

$$\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \tau) = \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; 0) = \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N), \quad (46)$$

где $\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ дается соотношением (2). Таким образом, из соотношений (2), (45) и (46) следует, что

$$\int_{(E, E+dE)} P(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N | \mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N; \tau) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 1 \quad (47)$$

для всех $(\mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N)$, для которых энергия лежит между E и $E + dE$. Поскольку все фазовые траектории остаются внутри области энергий $(E, E + dE)$, уравнение (47) можно заменить

следующим:

$$\int P(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N | \mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N; \tau) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 1. \quad (48)$$

В самом деле, смысл уравнения (48) эквивалентен содержанию теоремы Лиувилля. Этот вывод по существу следует из уравнений движения, записанных в форме Гамильтона.

Далее, уравнения движения частиц инвариантны относительно „обращения времени“, т. е. относительно преобразования

$$\begin{aligned} \tau &\rightarrow -\tau, \\ \mathbf{r}^N &\rightarrow \mathbf{r}^N, \\ \mathbf{p}^N &\rightarrow -\mathbf{p}^N. \end{aligned} \quad (49)$$

Это означает, что функция P подчиняется соотношению

$$P(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N | \mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N; \tau) = P(\mathbf{r}^N, -\mathbf{p}^N | \mathbf{r}'^N, -\mathbf{p}'^N; -\tau). \quad (50)$$

Кроме того, в силу причинного характера уравнений движения вероятность того, что система, которая в данный момент находится в точке $(\mathbf{r}^N, -\mathbf{p}^N)$, в некоторый более ранний момент времени τ находилась в точке $(\mathbf{r}'^N, -\mathbf{p}'^N)$, равна вероятности того, что система, первоначально находившаяся в точке $(\mathbf{r}'^N, -\mathbf{p}'^N)$, по истечении времени τ будет находиться в точке $(\mathbf{r}^N, -\mathbf{p}^N)$:

$$P(\mathbf{r}^N, -\mathbf{p}^N | \mathbf{r}'^N, -\mathbf{p}'^N; -\tau) = P(\mathbf{r}'^N, -\mathbf{p}'^N | \mathbf{r}^N, -\mathbf{p}^N; \tau). \quad (51)$$

Из двух последних формул получаем

$$P(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N | \mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N; \tau) = P(\mathbf{r}'^N, -\mathbf{p}'^N | \mathbf{r}^N, -\mathbf{p}^N; \tau). \quad (52)$$

Это соотношение означает, что если в некоторый момент времени мы обращаем импульсы частиц, то частицы будут двигаться по своим траекториям в обратном направлении и с обратными импульсами.

Совместная вероятность найти систему первоначально в области $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N + d\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N + d\mathbf{p}^N)$, а по истечении времени τ в области $(\mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N, \mathbf{r}'^N + d\mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N + d\mathbf{p}'^N)$ для микроканонического ансамбля равна

$$\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) P(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N | \mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N; \tau) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N.$$

Таким образом, совместная вероятность в случае микроканонического ансамбля есть

$$\begin{aligned} f(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\alpha}'; \tau) d\boldsymbol{\alpha} d\boldsymbol{\alpha}' &= \\ &= \int_{(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\alpha} + d\boldsymbol{\alpha})} \int_{(\boldsymbol{\alpha}', \boldsymbol{\alpha}' + d\boldsymbol{\alpha}')} \rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) P(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N | \mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N; \tau) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N. \end{aligned} \quad (53)$$

Учитывая, что все фазовые траектории остаются внутри области энергий $(E, E + dE)$, получаем из соотношений (53) и (2)

$$\begin{aligned} f(\alpha, \alpha'; \tau) d\alpha d\alpha' &= \\ &= \rho_0 \int_{\substack{(\alpha, \alpha + d\alpha) \\ (E, E + dE)}} \int_{\substack{(\alpha', \alpha' + d\alpha') \\ (E, E + dE)}} P(r^N, p^N | r'^N, p'^N; \tau) dr^N dp^N dr'^N dp'^N = \\ &= \rho_0 \int_{\substack{(\alpha, \alpha + d\alpha) \\ (E, E + dE)}} \int_{\substack{(\alpha', \alpha' + d\alpha') \\ (E, E + dE)}} P(r^N, p^N | r'^N, p'^N; \tau) dr^N dp^N dr'^N dp'^N. \end{aligned} \quad (54)$$

Из соотношения (54) непосредственно видно, что величина $f(\alpha, \alpha'; \tau) d\alpha d\alpha'$ стационарна, т. е. является функцией только интервала времени τ , а не начального момента времени t .

Определим теперь плотность условной вероятности $P(\alpha | \alpha'; \tau)$ для микроканонического ансамбля при помощи следующего соотношения:

$$P(\alpha | \alpha'; \tau) d\alpha' = \frac{f(\alpha, \alpha'; \tau) d\alpha d\alpha'}{f(\alpha) d\alpha}. \quad (55)$$

Из (20), (4) и (54) следует, что

$$\begin{aligned} P(\alpha | \alpha'; \tau) d\alpha' &= \frac{f(\alpha, \alpha'; \tau) d\alpha d\alpha'}{\rho_0 \Omega(\alpha)} = \\ &= \Omega^{-1}(\alpha) \int_{\substack{(\alpha, \alpha + d\alpha) \\ (E, E + dE)}} \int_{\substack{(\alpha', \alpha' + d\alpha') \\ (E, E + dE)}} P(r^N, p^N | r'^N, p'^N; \tau) dr^N dp^N dr'^N dp'^N. \end{aligned} \quad (56)$$

Это соотношение показывает, что величина $P(\alpha | \alpha'; \tau) d\alpha'$ также является стационарной.

Для нестационарного ансамбля с плотностью $\rho(r^N, p^N; t)$ совместная вероятность $\rho(r^N, p^N; t) P(r^N, p^N | r'^N, p'^N; \tau) dr^N dp^N dr'^N dp'^N$ является нестационарной, поскольку она существенно зависит от начального времени t . Тогда вместо соотношения (53) мы имеем

$$\begin{aligned} f(\alpha, t; \alpha', t + \tau) d\alpha d\alpha' &= \\ &= \int_{(\alpha, \alpha + d\alpha)} \int_{(\alpha', \alpha' + d\alpha')} \rho(r^N, p^N; t) P(r^N, p^N | r'^N, p'^N; \tau) dr^N dp^N dr'^N dp'^N, \end{aligned} \quad (57)$$

а вместо (55)

$$P(\alpha; t | \alpha', t + \tau) d\alpha' = \frac{f(\alpha, t; \alpha', t + \tau) d\alpha d\alpha'}{f(\alpha, t) d\alpha}, \quad (58)$$

где

$$f(\alpha, t) d\alpha = \int_{(\alpha, \alpha + d\alpha)} \rho(r^N, p^N; t) dr^N dp^N. \quad (59)$$

Совместная вероятность (57) и условная вероятность (58) нестационарны; они существенно зависят от начального времени.

Если функция $\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t)$ в данный момент $t = t_0$ одинакова для всех точек фазового пространства, в которых $\alpha \leq \alpha(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \leq \alpha + d\alpha$, то плотность условной вероятности (58) для $t = t_0$ сводится к плотности стационарной условной вероятности (55). В самом деле, из соотношений (57) и (59) следует, что в этом случае правая часть соотношения (58) не зависит от $\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t_0)$, так что мы можем заменить $\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t_0)$ в (58) плотностью вероятности $\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ для микроканонического ансамбля. Таким образом,

$$P(\alpha, t_0 | \alpha'; t_0 + \tau) d\alpha' = \frac{f(\alpha, t_0; \alpha', t_0 + \tau) d\alpha d\alpha'}{f(\alpha, t_0) d\alpha} = \\ = \frac{f(\alpha, \alpha'; \tau) d\alpha d\alpha'}{f(\alpha) d\alpha} = P(\alpha | \alpha'; \tau) d\alpha', \quad (60)$$

или

$$P(\alpha; t_0 | \alpha'; t_0 + \tau) = P(\alpha | \alpha'; \tau). \quad (61)$$

Мы получили соотношение (справедливое, однако, не в любой момент времени, а лишь в момент $t = t_0$) между двумя величинами, из которых одна относится к неравновесному, другая же — к равновесному ансамблю. В частности, соотношение (61) справедливо в том случае, когда, согласно результатам измерений, система в заданный начальный момент времени t_0 находилась в определенном состоянии в интервале $(\alpha_0, \alpha_0 + d\alpha_0)$. (В соответствии с постулатом равных априорных вероятностей это означает, что в фазовом пространстве такая система может быть представлена ансамблем с однородной ненулевой плотностью для точек в области $\alpha_0 \leq \alpha(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \leq \alpha_0 + d\alpha_0$ и с нулевой плотностью во всех прочих точках.)

Геометрически величину $P(\alpha | \alpha'; \tau) d\alpha'$ можно интерпретировать как отношение двух объемов в фазовом пространстве, подобно тому, как это было сделано для величины $f(\alpha) d\alpha$ [см. соотношение (20)]. Пусть $(\alpha, \alpha + d\alpha)$ обозначает область в фазовом пространстве, в которой $\alpha \leq \alpha(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \leq \alpha + d\alpha$, и пусть объем этой области есть $\Omega(\alpha)$. Пусть, далее, $\Omega(\alpha, \alpha'; \tau)$ есть объем в фазовом пространстве такой подобласти из области $(\alpha, \alpha + d\alpha)$, точки которой переходят в область $(\alpha', \alpha' + d\alpha')$ в момент τ . Тогда можно показать, что

$$\Omega(\alpha, \alpha'; \tau) = \int_{\substack{(\alpha, \alpha + d\alpha) \\ (E, E + dE)}} \int_{\substack{(\alpha', \alpha' + d\alpha') \\ (E, E + dE)}} P(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N | \mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N; \tau) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N, \quad (62)$$

так что (56) переходит в

$$P(\alpha | \alpha'; \tau) d\alpha' = \frac{\Omega(\alpha, \alpha'; \tau)}{\Omega(\alpha)} \quad (63)$$

[ср. соотношение (20)].

Из (56), (43) и (44) вытекают следующие свойства $P(\alpha | \alpha'; \tau)$:

$$1) P(\alpha | \alpha'; \tau) \geq 0, \quad (64)$$

$$2) P(\alpha | \alpha'; 0) = \delta(\alpha - \alpha'), \quad (65)$$

$$3) \int P(\alpha | \alpha'; \tau) d\alpha' = 1, \quad (66)$$

а из (55), (54), (47), (20) и (4) —

$$4) \int f(\alpha) P(\alpha | \alpha'; \tau) d\alpha = f(\alpha'). \quad (67)$$

Кроме того, если α являются четными функциями скоростей частиц, то $P(\alpha | \alpha'; \tau)$ обладает свойством

$$5) f(\alpha) P(\alpha | \alpha'; \tau) = f(\alpha') P(\alpha' | \alpha; -\tau). \quad (68)$$

Это важное свойство выражает микроскопическую обратимость (принцип детального равновесия) и может быть установлено следующим путем. Из соотношений (55) и (54) следует, что

$$\begin{aligned} f(\alpha) P(\alpha | \alpha'; \tau) d\alpha d\alpha' &= \\ &= \rho_0 \int_{\substack{(\alpha, \alpha + d\alpha) \\ (E, E + dE)}} \int_{\substack{(\alpha', \alpha' + d\alpha') \\ (E, E + dE)}} P(r^N, p^N | r'^N, p'^N; \tau) dr^N dp^N dr'^N dp'^N. \end{aligned} \quad (69)$$

Используя соотношение (52), получаем из (69)

$$\begin{aligned} f(\alpha) P(\alpha | \alpha'; \tau) d\alpha d\alpha' &= \\ &= \rho_0 \int_{\substack{(\alpha, \alpha + d\alpha) \\ (E, E + dE)}} \int_{\substack{(\alpha', \alpha' + d\alpha') \\ (E, E + dE)}} P(r'^N, -p'^N | r^N, -p^N; \tau) dr^N dp^N dr'^N dp'^N. \end{aligned} \quad (70)$$

Производя замену переменных $(r^N, p^N) \rightarrow (r^N, -p^N)$ и $(r'^N, p'^N) \rightarrow (r'^N, -p'^N)$, приводим (70) к виду

$$\begin{aligned} f(\alpha) P(\alpha | \alpha'; \tau) d\alpha d\alpha' &= \\ &= \rho_0 \int_{\substack{(\tilde{\alpha}, \tilde{\alpha} + d\tilde{\alpha}) \\ (E, E + dE)}} \int_{\substack{(\tilde{\alpha}', \tilde{\alpha}' + d\tilde{\alpha}') \\ (E, E + dE)}} P(r'^N, p'^N | r^N, p^N; \tau) dr'^N dp'^N dr^N dp^N, \end{aligned} \quad (71)$$

где $(\tilde{\alpha}, \tilde{\alpha} + d\tilde{\alpha})$ есть область фазового пространства, в которую переходит $(\alpha, \alpha + d\alpha)$ при замене $(r^N, p^N) \rightarrow (r^N, -p^N)$. [Энергетическая область $(E, E + dE)$ инвариантна относительно этого преобразования.] Так как последний член в (71) равен $f(\tilde{\alpha}') \times \times P(\tilde{\alpha}' | \tilde{\alpha}; \tau) d\tilde{\alpha}' d\tilde{\alpha}$, мы получаем соотношение

$$f(\alpha) P(\alpha | \alpha'; \tau) d\alpha d\alpha' = f(\tilde{\alpha}') P(\tilde{\alpha}' | \tilde{\alpha}; \tau) d\alpha' d\alpha. \quad (72)$$

В отсутствие внешнего магнитного поля переменные α также являются четными функциями импульсов, т. е.

$$\alpha(r^N, p^N) = \alpha(r^N, -p^N) = \tilde{\alpha}(r^N, p^N). \quad (73)$$

Поэтому из соотношения (72) находим

$$f(\alpha) P(\alpha | \alpha'; \tau) d\alpha d\alpha' = f(\alpha') P(\alpha' | \alpha; \tau) d\alpha' d\alpha, \quad (74)$$

что и устанавливает справедливость свойства (68).

Для переменных β имеем

$$\beta(r^N, p^N) = -\beta(r^N, -p^N) = -\tilde{\beta}(r^N, p^N). \quad (75)$$

Таким образом, используя соотношение (17), можно показать, что принцип детального равновесия при наличии как переменных α , так и переменных β записывается в виде

$$f(\alpha, \beta) P(\alpha, \beta | \alpha', \beta'; \tau) = f(\alpha', \beta') P(\alpha', -\beta' | \alpha, -\beta; \tau). \quad (76)$$

При наличии внешнего магнитного поля B операция обращения времени, кроме преобразования (49), включает обращение магнитного поля

$$B \rightarrow -B. \quad (77)$$

Действительно, из формы лоренцовой силы (пропорциональной векторному произведению скорости на напряженность магнитного поля) следует, что частицы будут двигаться обратно по своим траекториям лишь в том случае, когда меняют свое направление как импульсы, так и магнитное поле. Такое же положение возникает и в случае кориолисовых сил, когда должен быть обращен и угловой вектор ω . В этом случае путем выкладок, аналогичных приведенным выше, находим

$$f(\alpha, \beta) P(\alpha, \beta | \alpha', \beta', B; \tau) = f(\alpha', \beta') P(\alpha', -\beta' | \alpha, -\beta, -B; \tau). \quad (78)$$

Из (68), (76) и (78) можно получить соотношения взаимности Онсагера, вывод которых приводится в следующем параграфе,

§ 4. Вывод соотношений взаимности Онсагера

Эмпирическим путем установлено, что для макроскопических значений α_0 параметров α (т. е. при $\alpha_0 \alpha_0 \gg k g^{-1}$) средние (условные) от α подчиняются следующим линейным дифференциальным уравнениям первого порядка:

$$\frac{\partial \bar{\alpha}^{\alpha_0}(t)}{\partial t} = -M \cdot \bar{\alpha}^{\alpha_0}(t), \quad (79)$$

где усреднение (условное) определяется соотношением

$$\bar{\alpha}^{\alpha_0}(t) = \int \alpha P(\alpha_0 | \alpha, t) d\alpha. \quad (80)$$

Условная вероятность $P(\alpha_0 | \alpha, t)$ в выражении (80) относится к нестационарному ансамблю, обладающему в момент времени $t = t_0$ однородной ненулевой плотностью в области $(\alpha_0, \alpha_0 + d\alpha_0)$ фазового пространства и нулевой плотностью всюду вне этой области. Как было показано выше [см. соотношение (61)], эта функция идентична стационарной условной вероятности.

Для вывода соотношений взаимности Онсагера необходимо сделать предположение о справедливости уравнения (79) и во флуктуационной области $(\alpha_0 \alpha_0 \approx k g^{-1})$. Такое предположение находится в согласии, например, с опытами Сведберга и Вестгрена по статистике коллоидов. Эти опыты показывают, что среднее поведение „малых“ флуктуаций плотности находится в превосходном согласии с макроскопическим законом диффузии.

Решение уравнения (79) имеет вид

$$\bar{\alpha}^{\alpha_0}(t) = \exp[-Mt] \cdot \alpha_0, \quad (81)$$

где матрица

$$\exp[-Mt] \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-Mt)^n}{n!} \quad (82)$$

действует на α_0 . Из (81), (80) и (66) следует, что

$$\exp[-Mt] \cdot \alpha_0 - \alpha_0 = \int \Delta \alpha P(\alpha_0 | \alpha; t) d\alpha, \quad (83)$$

где

$$\Delta \alpha = \alpha - \alpha_0. \quad (84)$$

Вместо (83) мы можем написать

$$\exp[-Mt] \cdot \alpha_0 - \alpha_0 = \int \alpha W(\alpha_0 | \alpha; t) d\alpha, \quad (85)$$

где введена функция

$$W(\alpha | \alpha'; t) = P(\alpha, \alpha'; t) - \delta(\alpha - \alpha'). \quad (86)$$

Сравнивая (83) и (85), получаем

$$\begin{aligned} \mathbf{M} \cdot \alpha_0 &= - \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{t} \int \Delta \alpha P(\alpha_0 | \alpha; t) d\alpha = \\ &= - \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{t} \int \alpha W(\alpha_0 | \alpha; t) d\alpha \end{aligned} \quad (87)$$

(предполагается, что пределы существуют).

Определим теперь матрицу \mathbf{L} при помощи соотношения

$$\mathbf{L} \equiv \mathbf{M} \cdot \mathbf{g}^{-1}. \quad (88)$$

Используя, далее, (15) и (87), получаем

$$\begin{aligned} \mathbf{L} &= \frac{1}{k} \mathbf{M} \cdot \int \alpha_0 \alpha f(\alpha_0) d\alpha_0 = \\ &= - \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{kt} \int \int \Delta \alpha \alpha_0 f(\alpha_0) P(\alpha_0 | \alpha; t) d\alpha_0 d\alpha = \\ &= - \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{kt} \int \int \alpha \alpha_0 f(\alpha_0) W(\alpha_0 | \alpha; t) d\alpha_0 d\alpha. \end{aligned} \quad (89)$$

Меняя обозначения α и α_0 в последнем члене (89), находим

$$\mathbf{L} = - \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{kt} \int \int \alpha_0 \alpha f(\alpha) W(\alpha | \alpha_0; t) d\alpha d\alpha_0. \quad (90)$$

Из свойства микроскопической обратимости (68) и определения (86) следует, что

$$f(\alpha) W(\alpha | \alpha'; t) = f(\alpha) W(\alpha' | \alpha; t). \quad (91)$$

Поэтому (90) можно записать в виде

$$\mathbf{L} = - \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{kt} \int \int \alpha_0 \alpha f(\alpha_0) W(\alpha_0 | \alpha; t) d\alpha_0 d\alpha. \quad (92)$$

Здесь правая часть представляет собой матрицу, транспонированную к матрице (89). Следовательно,

$$\mathbf{L} = \tilde{\mathbf{L}}, \quad (93)$$

где $\tilde{\mathbf{L}}$ — матрица, транспонированная к \mathbf{L} ($L_{ij} = L_{ji}$).

Если система описывается параметрами α , то при отсутствии внешнего магнитного поля матрица \mathbf{L} симметрична. Это утверждение известно как теорема взаимности Онсагера. Соотношение (93) называют соотношением взаимности Онсагера.

Подставляя (88) в уравнения затухания флуктуаций (79) и используя определение $\bar{\mathbf{X}}$ [соотношение (29)], получаем

$$\frac{\partial \bar{\alpha}^{\alpha_0}}{\partial t} = \mathbf{L} \cdot \bar{\mathbf{X}}^{\alpha_0}. \quad (94)$$

Таким образом, если уравнения затухания флуктуаций записаны в форме (94), т. е. если производные по времени от $\bar{\alpha}^{\alpha_0}$ представлены в виде линейных функций от $\bar{\mathbf{X}}^{\alpha_0}$, то матрица феномено-

логических коэффициентов в соответствии с (93) симметрична. Параметры \mathbf{X} и α являются сопряженными в соответствии с соотношением (29), дающим связь между энтропией и формой (94), для которой справедливо свойство симметрии (93).

Содержание приведенного выше вывода состоит в следующем: если принять существование линейных законов затухания флуктуаций, то отсюда с необходимостью вытекают соотношения взаимности Онсагера; рассмотрение проблемы получения этих законов, исходя из основных принципов статистической механики, не входит в нашу задачу. Эта проблема возникает уже и для единственного параметра α , когда не имеет смысла говорить о соотношениях взаимности.

Если рассматривать и параметры β , то уравнения затухания флуктуаций следует записать в виде

$$\frac{\partial \bar{\alpha}^{\alpha_0, \beta_0}}{\partial t} = L_{\alpha\alpha} \cdot \bar{X}^{\alpha_0, \beta_0} + L_{\alpha\beta} \cdot \bar{Y}^{\alpha_0, \beta_0}, \quad (95)$$

$$\frac{\partial \bar{\beta}^{\alpha_0, \beta_0}}{\partial t} = L_{\beta\alpha} \cdot \bar{X}^{\alpha_0, \beta_0} + L_{\beta\beta} \cdot \bar{Y}^{\alpha_0, \beta_0}, \quad (96)$$

где параметры \mathbf{X} определены при помощи (29), а \mathbf{Y} — при помощи (30). Проводя рассуждения, аналогичные проделанным выше, из условия микроскопической обратимости в виде (78) можно вывести следующие соотношения Онсагера для матриц феноменологических коэффициентов $L_{\alpha\alpha}$, $L_{\alpha\beta}$, $L_{\beta\alpha}$ и $L_{\beta\beta}$:

$$L_{\alpha\alpha}(B) = L_{\alpha\alpha}(-B), \quad (97)$$

$$L_{\alpha\beta}(B) = -L_{\beta\alpha}(-B), \quad (98)$$

$$L_{\beta\beta}(B) = L_{\beta\beta}(-B). \quad (99)$$

В практических приложениях параметры β , необходимые для описания состояния системы, можно, вообще говоря, выразить через производные по времени от параметров α . Параметры β можно связать со свойством инерциальности системы. Будем предполагать, что каждому параметру α сопоставляется параметр β в соответствии с соотношением

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta. \quad (100)$$

Таким образом, приращение $\Delta\alpha = \alpha - \alpha_0$, которое получает α в течение малого интервала времени Δt , можно представить в виде

$$\Delta\alpha = \beta_0 \Delta t, \quad (101)$$

где β_0 — начальное значение β . Взяв условное среднее от (101), находим

$$\begin{aligned} \Delta \bar{\alpha}^{\alpha_0} &= \int \Delta\alpha P(\alpha_0, \beta_0 | \alpha, \beta; t) d\alpha d\beta = \\ &= \int \beta_0 \Delta t P(\alpha_0, \beta_0 | \alpha, \beta; t) d\alpha d\beta = \beta_0 \Delta t. \end{aligned} \quad (102)$$

По аналогии с (89) имеем

$$L_{\alpha\alpha} = - \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{kt} \int \int \Delta \alpha \alpha_0 f(\alpha_0, \beta_0) P(\alpha_0, \beta_0 | \alpha, \beta; t) d\alpha_0 d\beta_0 d\alpha d\beta. \quad (103)$$

Подставляя (102) в (103) и используя выражения (18), получаем

$$L_{\alpha\alpha} = - \frac{1}{k} \int \beta_0 \alpha_0 f(\alpha_0, \beta_0) d\alpha_0 d\beta_0 = - \frac{1}{k} \langle \beta \alpha \rangle = 0. \quad (104)$$

Подобным же образом с помощью (102) и (18) находим

$$\begin{aligned} L_{\alpha\beta} &= - \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{kt} \int \int \Delta \alpha \beta_0 f(\alpha_0, \beta_0) P(\alpha_0, \beta_0 | \alpha, \beta; t) d\alpha d\beta d\alpha_0 d\beta_0 = \\ &= - \frac{1}{k} \int \beta_0 \beta_0 f(\alpha_0, \beta_0) d\alpha_0 d\beta_0 = - \frac{1}{k} \langle \beta \beta \rangle = - h^{-1}. \end{aligned} \quad (105)$$

Кроме того, из соотношений взаимности (98) следует, что

$$L_{\beta\alpha} = h^{-1}, \quad (106)$$

так как h есть симметричная матрица, являющаяся четной функцией магнитного поля. [Равновесная функция распределения (16) инвариантна относительно обращения магнитного поля.] Однако матрица $L_{\beta\beta}$ не равна нулю подобно матрице $L_{\alpha\alpha}$ или какой-либо равновесной величине и представляет собой важную характеристику необратимого поведения рассматриваемой системы.

Отсюда следует, что линейные уравнения (95) и (96) можно записать в виде

$$\frac{\partial \bar{\alpha}^{\alpha_0, \beta_0}}{\partial t} = - h^{-1} \cdot \bar{Y}^{\alpha_0, \beta_0}, \quad (107)$$

$$\frac{\partial \bar{\beta}^{\alpha_0, \beta_0}}{\partial t} = h^{-1} \cdot \bar{X}^{\alpha_0, \beta_0} + L_{\beta\beta} \cdot \bar{Y}^{\alpha_0, \beta_0}. \quad (108)$$

Используя соотношения (29) и (30), эти две системы дифференциальных уравнений первого порядка можно записать в виде одной системы дифференциальных уравнений второго порядка для переменной $\bar{\alpha}^{\alpha_0, \beta_0}$:

$$\frac{\partial^2 \bar{\alpha}^{\alpha_0, \beta_0}}{\partial t^2} + L_{\beta\beta} \cdot h \cdot \frac{\partial \bar{\alpha}^{\alpha_0, \beta_0}}{\partial t} + h^{-1} \cdot g \cdot \bar{\alpha}^{\alpha_0, \beta_0} = 0. \quad (109)$$

Обычно спустя сравнительно небольшое время, „инерциальным членом“ можно пренебречь. Например, в случае одной переменной это возможно, если $L_{\beta\beta} \gg \sqrt{g/h^3}$ (сильное затухание) и $t \gg (L_{\beta\beta} h)^{-1}$. Тогда уравнение (109) приводится к виду

$$\frac{\partial \bar{\alpha}^{\alpha_0, \beta_0}}{\partial t} = L'_{\alpha\alpha} \cdot \bar{X}^{\alpha_0, \beta_0}, \quad (110)$$

где

$$\mathbf{L}'_{\alpha\alpha} = \mathbf{h}^{-1} \cdot \mathbf{L}_{\beta\beta}^{-1} \cdot \mathbf{h}^{-1}, \quad (111)$$

а соотношения взаимности — к соотношениям

$$\mathbf{L}'_{\alpha\alpha}(\mathbf{B}) = \tilde{\mathbf{L}}'_{\alpha\alpha}(-\mathbf{B}), \quad (112)$$

Таковы предварительные результаты для параметров α . Другими словами, мы убедились, что в определенном приближении для описания состояния системы и изменения ее поведения с течением времени параметры β не нужны. Однако мы получили соотношение (111) между матрицей коэффициентов $\mathbf{L}'_{\alpha\alpha}$ закона затухания (110) и матрицей $\mathbf{L}_{\beta\beta}$, характеризующей законы затухания (108) для параметров β .

В добавление к соотношениям взаимности Онсагера докажем следующее свойство матрицы \mathbf{L} :

$$\xi \cdot \mathbf{L} \cdot \xi \geq 0, \quad (113)$$

где ξ — произвольный действительный n -мерный вектор, а \mathbf{L} — матрица, определяемая соотношением (88). Соотношение (113) выражает тот факт, что квадратичная форма величин ξ_i с коэффициентами L_{ij} положительно определена.

Разобьем матрицу \mathbf{L} на симметричную и антисимметричную части \mathbf{L}^s и \mathbf{L}^a :

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}^s + \mathbf{L}^a, \quad (114)$$

$$\mathbf{L}^s = \frac{1}{2}(\mathbf{L} + \tilde{\mathbf{L}}), \quad \mathbf{L}^s = \tilde{\mathbf{L}}^s, \quad (115)$$

$$\mathbf{L}^a = \frac{1}{2}(\mathbf{L} - \tilde{\mathbf{L}}), \quad \mathbf{L}^a = -\tilde{\mathbf{L}}^a. \quad (116)$$

Тогда квадратичная форма (113) приводится к виду

$$\xi \cdot \mathbf{L} \cdot \xi = \xi \cdot \mathbf{L}^s \cdot \xi, \quad (117)$$

так как выражение $\xi \cdot \mathbf{L}^a \cdot \xi$ обращается в нуль. Из (115) и (89) следует, что

$$\xi \cdot \mathbf{L}^s \cdot \xi = -\lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{1}{2kt} \right) \int \xi \cdot (\Delta \alpha \alpha_0 + \alpha_0 \Delta \alpha) \xi f(\alpha_0) P(\alpha_0 | \alpha; t) d\alpha d\alpha_0. \quad (118)$$

Рассмотрим теперь соотношения

$$\int \int \alpha_0 \alpha_0 f(\alpha_0) P(\alpha_0 | \alpha; t) d\alpha_0 d\alpha = \int \alpha_0 \alpha_0 f(\alpha_0) d\alpha_0 = \langle \alpha \alpha \rangle = kg^{-1}, \quad (119)$$

$$\int \int \alpha \alpha f(\alpha_0) P(\alpha_0 | \alpha; t) d\alpha_0 d\alpha = \int \alpha \alpha f(\alpha) d\alpha = \langle \alpha \alpha \rangle = kg^{-1}, \quad (120)$$

полученные при помощи соотношения (15) и свойств (66) и (67). Используя (119) и (120), можно написать вместо (118):

$$\xi \cdot L \cdot \xi = - \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{1}{2kt} \right) \int \int \xi \cdot (\Delta \alpha \alpha_0 + \alpha_0 \Delta \alpha - \alpha \alpha + \alpha_0 \alpha_0) \times \\ \times \xi f(\alpha_0) P(\alpha_0 | \alpha; t) d\alpha_0 d\alpha, \quad (121)$$

так как разность правых частей (121) и (118) обращается в нуль. Учитывая, что $\Delta \alpha = \alpha - \alpha_0$ [см. (84)], получаем из соотношения (121)

$$\xi \cdot L \cdot \xi = \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{1}{2kt} \right) \int \int (\xi \cdot \Delta \alpha)^2 f(\alpha_0) P(\alpha_0 | \alpha; t) d\alpha_0 d\alpha \geq 0. \quad (122)$$

Это неравенство, доказывающее справедливость неравенства (113), следует из предположения о существовании пределов [см. замечание к (87)] и из того факта, что все множители в подынтегральной функции положительны.

Как мы докажем, свойства (113) достаточно, чтобы убедиться в том, что решение (81) дифференциального уравнения (79) стремится к нулю при $t \rightarrow \infty$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \bar{\alpha}^{\alpha_0}(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \exp[-Mt] \cdot \alpha_0 = 0. \quad (123)$$

Чтобы показать это, рассмотрим положительно определенную квадратичную форму $\frac{1}{2} \bar{\alpha}^{\alpha_0} \cdot g \cdot \bar{\alpha}^{\alpha_0}$. Ее производная по времени дается выражением

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{2} \bar{\alpha}^{\alpha_0} \cdot g \cdot \bar{\alpha}^{\alpha_0} = \bar{\alpha}^{\alpha_0} \cdot g \cdot \frac{\partial \bar{\alpha}^{\alpha_0}}{\partial t}, \quad (124)$$

или, если учесть (94) и (29),

$$\frac{\partial \frac{1}{2} \bar{\alpha}^{\alpha_0} \cdot g \cdot \bar{\alpha}^{\alpha_0}}{\partial t} = - \bar{X}^{\alpha_0} \cdot L \cdot \bar{X}^{\alpha_0} \geq 0. \quad (125)$$

Неравенство здесь следует из свойства (113) матрицы L [см. также (122)]. Таким образом, квадратичная форма $\bar{\alpha}^{\alpha_0} \cdot g \cdot \bar{\alpha}^{\alpha_0}$ должна монотонно убывать с течением времени. Так как произведение $\bar{\alpha}^{\alpha_0} \cdot g \cdot \bar{\alpha}^{\alpha_0}$ остается все время положительным, это означает, что

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \bar{X}^{\alpha_0} \cdot L \cdot \bar{X}^{\alpha_0} = 0 \quad (126)$$

и, следовательно, так как L есть положительно определенная величина

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \bar{X}^{\alpha_0} = 0. \quad (127)$$

Отсюда получаем, что

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \bar{\alpha}^{\alpha_0} = \lim_{t \rightarrow \infty} g^{-1} \cdot \bar{X}^{\alpha_0} = 0, \quad (128)$$

т. е. свойство, выраженное формулой (123).

Таким образом, мы показали, что линейные уравнения типа (79) должны быть уравнениями затухания¹⁾.

§ 5. Гауссов марковский процесс

В предыдущем параграфе были рассмотрены лишь некоторые особенности процессов $\alpha(t)$. В частности, кроме отдельных результатов, полученных на основе принципов статистической механики, было постулировано, что эмпирические законы, справедливые для среднего затухания сильных флуктуаций, имеют место также и для среднего затухания малых флуктуаций.

Вместе с тем может представлять интерес явный вид плотности условной вероятности $P(\alpha_0 | \alpha; t)$, описывающей процессы более детальным образом. Тогда можно было бы вычислить, на-

пример, среднеквадратичное отклонение $(\alpha - \bar{\alpha}^{\alpha_0})(\alpha - \bar{\alpha}^{\alpha_0})^{\alpha_1}$ и рассмотреть поведение энтропии во времени. Чтобы получить такое более детальное описание, необходимо сделать некоторые дальнейшие предположения относительно природы процесса $\alpha(t)$.

Прежде всего установим некоторое интегральное соотношение, которому подчиняется плотность вероятности в α -пространстве. Из (57) и (59) вытекает, что

$$\int f(\alpha', t; \alpha, t + \tau) d\alpha' = f(\alpha, t + \tau), \quad (129)$$

и, следовательно, если ввести плотность условной вероятности $P(\alpha'; t | \alpha; t + \tau)$, то

$$f(\alpha, t + \tau) = \int f(\alpha', t) P(\alpha'; t | \alpha; t + \tau) d\alpha'. \quad (130)$$

В частности,

$$f(\alpha, t + \tau) = \int f(\alpha'', 0) P(\alpha''; 0 | \alpha; t + \tau) d\alpha'' \quad (131)$$

и

$$f(\alpha, t) = \int f(\alpha'', 0) P(\alpha''; 0 | \alpha; t) d\alpha''. \quad (132)$$

¹⁾ Заметим, однако, что если некоторые из n пределов в правой части выражения (122) равны нулю, то матрица L лишь положительно полуопределена; тогда может существовать некоторое число чисто осциллирующих (обратимых) движений в α -пространстве. Мы не учитываем здесь таких обратимых явлений. Смысл данного рассуждения заключается в том, что $\alpha(t)$ не может стать сколь угодно большим при $t \rightarrow \infty$.

Предположим теперь, что

$$f(\alpha, 0) = \delta(\alpha - \alpha_0) \quad (133)$$

и что плотность $\rho(r^N, p^N; 0)$ в фазовом пространстве постоянна в области $(\alpha_0, \alpha_0 + d\alpha_0)$. Используя (61), приводим уравнение (131) к виду

$$f(\alpha, t + \tau) = P(\alpha_0; 0 | \alpha; t + \tau) = P(\alpha_0 | \alpha; t + \tau), \quad (134)$$

а уравнение (132) — к виду

$$f(\alpha, t) = P(\alpha_0; 0 | \alpha; t) = P(\alpha_0 | \alpha; t). \quad (135)$$

Подставляя полученные выражения в соотношение (130), находим

$$P(\alpha_0 | \alpha; t + \tau) = \int P(\alpha_0 | \alpha'; t) P(\alpha'; t | \alpha; t + \tau) d\alpha'. \quad (136)$$

Это уравнение представляет собой точное соотношение между стационарной и нестационарной плотностями вероятности. Плотность условной вероятности $P(\alpha'; t | \alpha; t + \tau)$ связана с распределением $\rho(r^N, p^N; t)$ в фазовом пространстве, которое непостоянно в области $(\alpha', \alpha' + d\alpha')$ и которое возникло из первоначального распределения $\rho(r^N, p^N; 0)$. Предположим теперь, что нестационарную плотность условной вероятности $P(\alpha'; t | \alpha; t + \tau)$ в соотношении (136) можно заменить стационарной плотностью условной вероятности $P(\alpha' | \alpha; \tau)$; тогда это уравнение переходит в так называемое уравнение Смолуховского:

$$P(\alpha_0 | \alpha; t + \tau) = \int P(\alpha_0 | \alpha'; t) P(\alpha' | \alpha; \tau) d\alpha'. \quad (137)$$

Иначе говоря, мы предполагаем, что плотность $\rho(r^N, p^N,)$ остается „достаточно“ постоянной в течение соответствующего времени в области $(\alpha, \alpha + d\alpha)$ в фазовом пространстве. Это предположение о случайности распределения не может, конечно, выполняться точно во все моменты времени. Мы предполагаем здесь справедливость его для временных интервалов, представляющих интерес с макроскопической точки зрения. Процессы, для которых справедливо уравнение (137), называются марковскими.

Кроме того, будем предполагать, что в течение небольших интервалов времени значения переменных меняются лишь на небольшую величину; точнее говоря, будем предполагать, что

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{\Delta \alpha^\alpha}{t} = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{t} \int \Delta \alpha P(\alpha | \alpha'; t) d\alpha' = -M \cdot \alpha, \quad (138)$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{\Delta \alpha \Delta \alpha^\alpha}{t} = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{t} \int \Delta \alpha \Delta \alpha P(\alpha | \alpha'; t) d\alpha' = 2Q, \quad (139)$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{\Delta \alpha \Delta \alpha \dots \Delta \alpha^\alpha}{t} = 0, \quad (140)$$

где $\Delta\alpha = \alpha' - \alpha$, а $\Delta\alpha\Delta\alpha \dots \Delta\alpha$ в последней формуле означает упорядоченное произведение более чем двух множителей. Левая часть выражений (138) — (140) содержит величины $\overline{\Delta\alpha^2}$, $\overline{\Delta\alpha\Delta\alpha}$ и т. д., представляющие моменты различных порядков приращений $\Delta\alpha$. Соотношение (138) эквивалентно, разумеется, ранее введенной гипотезе о затуханиях флуктуаций (79). Множитель 2 перед постоянной симметричной матрицей Q в (139) введен для удобства.

Принимая во внимание уравнение Смолуховского (137) и соотношения (138) — (140), можно показать теперь, что плотность условной вероятности $P(\alpha_0 | \alpha; t)$ должна удовлетворять следующему уравнению в частных производных¹⁾:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \tilde{M} : \frac{\partial}{\partial \alpha} (P\alpha) + Q : \frac{\partial^2 P}{\partial \alpha \partial \alpha}. \quad (141)$$

Уравнение (141) есть обобщенное уравнение Фоккера — Планка; его следует решать при начальных условиях [см. (65)]:

$$P(\alpha_0 | \alpha; 0) = \delta(\alpha - \alpha_0). \quad (142)$$

Таким образом, в соответствии с соотношением (67) имеем

$$\int f(\alpha_0) P(\alpha_0 | \alpha; t) d\alpha_0 = f(\alpha). \quad (143)$$

Умножая (141) на $f(\alpha_0)$ и интегрируя по α_0 , получаем, что $f(\alpha)$ есть стационарное решение уравнения Фоккера — Планка:

$$\tilde{M} : \frac{\partial}{\partial \alpha} (f\alpha) + Q : \frac{\partial^2 f}{\partial \alpha \partial \alpha} = 0. \quad (144)$$

Подставляя в (144) явное выражение (13) для функции распределения $f(\alpha)$, приводим это уравнение к виду

$$(Q - kM \cdot g^{-1}) : (k^{-2}g \cdot \alpha\alpha \cdot g - k^{-1}g) = 0. \quad (145)$$

Мы получили уравнение, которому должен удовлетворять второй момент Q . Поскольку уравнение (145) должно быть справедливо для всех значений α и поскольку второй множитель представляет собой симметричную матрицу, симметричная часть первого множителя должна обратиться в нуль. Тогда в силу симметричности Q имеем

$$Q = \frac{1}{2} k (M \cdot g^{-1} + g^{-1} \cdot M) \quad (146)$$

или, если использовать матрицу L , определенную при помощи (88):

$$Q = \frac{1}{2} k (L + \tilde{L}). \quad (147)$$

¹⁾ Строгий вывод уравнений (141) см. в работе [9]. — *Прим. ред.*

Полученное соотношение однозначно определяет матрицу Q . Можно показать, что фундаментальное решение уравнения (141) представляет собой гауссово распределение

$$P(\alpha_0 | \alpha; t) = \sqrt{\frac{|v|}{(2\pi k)^n}} \exp \left[-\frac{1}{2k} v : (\alpha - \bar{\alpha}^{\alpha_0})(\alpha - \bar{\alpha}^{\alpha_0}) \right] \quad (148)$$

с первыми моментами

$$\bar{\alpha}^{\alpha_0} = \exp[-Mt] \cdot \alpha_0 \quad (149)$$

и среднеквадратичными отклонениями

$$\begin{aligned} \overline{(\alpha - \bar{\alpha}^{\alpha_0})(\alpha - \bar{\alpha}^{\alpha_0})^{\alpha_0}} &\equiv k v^{-1} = \\ &= k(g^{-1} - \exp[-Mt] \cdot g^{-1} \cdot \exp[-Mt]). \end{aligned} \quad (150)$$

Проведенное исследование показывает, что из предположения (137) относительно марковского характера процесса при условиях (138) — (140), налагаемых на моменты, следует гауссова плотность условной вероятности (148). Процесс подобного рода называется гауссовым марковским процессом.

Следует подчеркнуть, что реальные необратимые процессы весьма часто не носят ни гауссова, ни марковского характера. Такие процессы не удовлетворяют всем условиям (137) — (140). Однако гауссовы марковские процессы, характеризуемые этими соотношениями, являются не только удобной иллюстрацией необратимых изменений, но и представляют собой хорошее приближение при описании целого класса необратимых процессов.

Необратимый характер гауссовых марковских процессов лучше всего продемонстрировать следующим образом. Рассмотрим функцию

$$H(t) = \int P(\alpha_0 | \alpha; t) \ln \left\{ \frac{P(\alpha_0 | \alpha; t)}{f(\alpha)} \right\} d\alpha. \quad (151)$$

Эту функцию можно представить интегралом

$$H(t) = \int \left[P(\alpha_0 | \alpha; t) \ln \left\{ \frac{P(\alpha_0 | \alpha; t)}{f(\alpha)} \right\} - P(\alpha_0 | \alpha; t) + f(\alpha) \right] d\alpha, \quad (152)$$

так как из условия нормировки следует, что

$$\int \{ f(\alpha) - P(\alpha_0 | \alpha; t) \} d\alpha = 0. \quad (153)$$

Мы имеем, таким образом,

$$H(t) \geq 0, \quad (154)$$

поскольку подинтегральная функция в (152) имеет вид $x \ln x - x \ln y - x + y$ и удовлетворяет неравенству

$$x \ln x - x \ln y - x + y \geq 0. \quad (155)$$

Это неравенство справедливо в том случае, когда величины x и y не могут принимать отрицательных значений [что справедливо для плотностей вероятности $f(\alpha)$ и $P(\alpha_0|\alpha; t)$].

Из (151) вытекает, что производную H по времени можно представить в виде

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \int \frac{\partial P}{\partial t} \ln \left(\frac{P}{f} \right) d\alpha. \quad (156)$$

Здесь использовано условие нормировки для $P(\alpha_0|\alpha; t)$. Преобразуя (156) при помощи уравнения Фоккера—Планка (141), получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial t} &= \int \left\{ \tilde{M} : \frac{\partial}{\partial \alpha} (P\alpha) + Q : \frac{\partial^2 P}{\partial \alpha \partial \alpha} \right\} \ln \left(\frac{P}{f} \right) d\alpha = \\ &= \int \left\{ \tilde{L} : \frac{\partial}{\partial \alpha} (P\alpha) \cdot g + k \tilde{L} : \frac{\partial^2 P}{\partial \alpha \partial \alpha} \right\} \ln \left(\frac{P}{f} \right) d\alpha. \end{aligned} \quad (157)$$

Последнее выражение следует из (88), выражения (147) для Q и из того, что матрица $\partial^2 P / \partial \alpha \partial \alpha$ симметрична. Интегрирование по частям дает

$$\frac{\partial H}{\partial t} = - \tilde{L} : \int P \left(\alpha \cdot g + k \frac{\partial \ln P}{\partial \alpha} \right) \frac{\partial \ln (P/f)}{\partial \alpha} d\alpha. \quad (158)$$

Вместе с тем, как видно из явного выражения (13) для $f(\alpha)$, мы имеем соотношение

$$\alpha \cdot g = -k \frac{\partial \ln f}{\partial \alpha}, \quad (159)$$

используя которое, приводим соотношение (158) к виду

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -k \int P \tilde{L} : \frac{\partial \ln (P/f)}{\partial \alpha} \frac{\partial \ln (P/f)}{\partial \alpha} d\alpha \leq 0. \quad (160)$$

Неравенство следует из того, что квадратичная форма в подынтегральной функции положительно определена [см. (113) и (122)], а сама функция $kP(\alpha_0|\alpha; t)$ положительна для всех значений α . Мы получили так называемую H -теорему для многомерного марковского процесса. Из теоремы можно вывести обычные следствия. Положительная функция $H(t)$ должна монотонно убывать с течением времени. Так как эта функция не может быть отрицательной, то, следовательно, для всех значений α

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial (P/f)}{\partial \alpha} = 0, \quad (161)$$

или

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P = af, \quad (162)$$

где a — постоянная. Из условий нормировки следует, что эта постоянная должна быть равна единице, так что окончательно

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P(\alpha_0 | \alpha; t) = f(\alpha). \quad (163)$$

Полученный результат доказывает, что рассматриваемые процессы действительно являются необратимыми по своей природе. Из него следует также, что среднеквадратичные отклонения v^{-1} , которые первоначально равнялись нулю, при $t \rightarrow \infty$ стремятся к их равновесным значениям g^{-1} . Это означает, что функция распределения $P(\alpha_0 | \alpha; t)$ все время имеет острый пик. Поэтому с макроскопической точки зрения (т. е. в тех случаях, когда не производится измерений отклонений, имеющих величину порядка равновесных флуктуаций) любое макроскопическое отклонение α_0 с подавляющей вероятностью будет затухать в соответствии со средними линейными законами. Этот вывод согласуется с феноменологическими законами макроскопической физики. Заметим, что результат (163) следует также из явного выражения для $P(\alpha_0 | \alpha; t)$, если принять во внимание соотношение (123).

Рассмотренная в настоящем параграфе теория применима как к параметрам α , так и к параметрам β .

§ 6. Энтропия и случайные флуктуации

Согласно второму закону термодинамики, энтропия адиабатически изолированной системы должна монотонно возрастать до тех пор, пока внутри системы не установится термодинамическое равновесие. В настоящем параграфе мы исследуем вопрос о том, можно ли объяснить такое поведение энтропии на основании определения энтропии через случайные переменные α и на основании свойств гауссова марковского процесса $\alpha(t)$.

Для состояния α отклонение ΔS энтропии от ее максимальной величины в соответствии с больцмановским постулатом об энтропии [см. (26)] есть

$$\Delta S = -\frac{1}{2} g : \alpha \alpha. \quad (164)$$

Условное среднее, описывающее среднее поведение во времени этой величины при заданном начальном состоянии α_0 , дается соотношением

$$\overline{\Delta S^{\alpha_0}} = -\frac{1}{2} g : \int \alpha \alpha P(\alpha_0 | \alpha; t) d\alpha, \quad (165)$$

Подставляя сюда выражение (148) для $P(\alpha_0 | \alpha; t)$ и используя (150), получаем

$$\begin{aligned} \overline{\Delta S^{\alpha_0}} &= -\frac{1}{2} g : \int (\alpha - \bar{\alpha}^{\alpha_0})(\alpha - \bar{\alpha}^{\alpha_0}) P(\alpha_0 | \alpha; t) d\alpha - \frac{1}{2} g : \bar{\alpha}^{\alpha_0} \bar{\alpha}^{\alpha_0} = \\ &= -\frac{1}{2} g : (k v^{-1} + \bar{\alpha}^{\alpha_0} \bar{\alpha}^{\alpha_0}). \end{aligned} \quad (166)$$

Мы видим, что, согласно (28),

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \overline{\Delta S^{\alpha_0}} = -\frac{1}{2} n k. \quad (167)$$

Далее, мы видим, что $\overline{\Delta S^{\alpha_0}}$ состоит из двух членов, причем лишь первый из них, $1/2 k g : v^{-1}$, не зависит от начальных условий. Мы видим также, что этот член монотонно возрастает до значения $-1/2 n k$, тогда как второй член, $1/2 g : \bar{\alpha} \bar{\alpha}$, монотонно убывает до нуля. Таким образом, для достаточно больших (макроскопических) начальных значений α_0 первым членом можно пренебречь для больших отрезков времени:

$$\overline{\Delta S^{\alpha_0}} \approx -\frac{1}{2} g : \bar{\alpha}^{\alpha_0} \bar{\alpha}^{\alpha_0}. \quad (168)$$

Легко подсчитать продолжительность интервала времени, для которого (168) дает хорошее приближение при макроскопических начальных условиях. Рассмотрим случай одного параметра α . Первоначально $\overline{\Delta S^{\alpha_0}}$ имеет величину порядка $N_\alpha k$, где N_α есть число частиц в подсистеме с индексом α . В обычных макроскопических экспериментах это число составляет по меньшей мере от 10^{12} до 10^{16} . Тогда из рассмотрения (166) следует, что первым членом можно пренебречь в пределах интервала времени порядка нескольких (скажем, 10) времен релаксации M^{-1} . Используя явное выражение (150) для v^{-1} , можно получить из (166) производную по времени от среднего значения $\overline{\Delta S^{\alpha_0}}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \overline{\Delta S^{\alpha_0}}}{\partial t} &= -\frac{1}{2} k g : \frac{\partial v^{-1}}{\partial t} + L : \bar{X}^{\alpha_0} \bar{X}^{\alpha_0} = \\ &= -L : (\exp[-g \cdot L t] \cdot g \cdot \exp[-\tilde{L} \cdot g t]) + L : \bar{X}^{\alpha_0} \bar{X}^{\alpha_0}. \end{aligned} \quad (169)$$

Таким образом, $\partial \overline{\Delta S^{\alpha_0}} / \partial t$ также состоит из двух частей. Первая часть отрицательно определена, вторая положительно определена. Это следует из того, что матрицы L и g являются положительно определенными. Оба члена обращаются в нуль при $t \rightarrow \infty$. Однако только второй член зависит от начального значения величин α_0 . Для достаточно больших (макроскопических) начальных значений α_0 первым членом опять можно пренебречь для больших интервалов

времени. (В действительности при надлежащим образом выбранных α_0 это можно сделать для любого интервала времени.) Тогда имеем

$$\frac{\partial \overline{\Delta S^{\alpha_0}}}{\partial t} \approx L : \overline{X^{\alpha_0}} \overline{X^{\alpha_0}} \quad (170)$$

и

$$\frac{\partial \overline{\Delta S^{\alpha_0}}}{\partial t} \geq 0. \quad (171)$$

Для малых α_0 неравенство (171) не обязательно должно выполняться. В частности, возможно даже, что

$$\frac{\partial \overline{\Delta S^{\alpha_0}}}{\partial t} \leq 0 \quad (172)$$

для любого интервала времени. Это, например, имеет место при $\alpha_0 = 0$.

Очевидно, что только (171) имеет ожидаемую форму второго закона термодинамики. Возможность же (172) также существует вследствие того, что энтропия для одиночных состояний была определена в соответствии с (164). Действительно, если начальное состояние есть наиболее вероятное состояние $\alpha_0 = 0$, т. е. если первоначально $\Delta S = 0$, то будет существовать конечная вероятность найти по истечении некоторого времени состояние с меньшей энтропией. Это можно понять из вида функции распределения (148). Поэтому для таких начальных условий средняя энтропия, очевидно, должна уменьшаться, пока не будет достигнуто равновесное значение $-\frac{1}{2}nk$. Однако для макроскопических начальных условий справедливо неравенство (171), которое как раз имеет вид второго закона термодинамики. В § 2 мы уже установили, что в термодинамике не делается различия между значениями энтропии, отличающимися на величину порядка nk . Поэтому в рамках чисто макроскопического описания неравенство (172) не имеет смысла. Другими словами, поведение энтропии находится в полном согласии с законами макроскопической теории.

Проведенное обсуждение основано на больцмановском постулате об энтропии, т. е. энтропия рассматривается как случайная переменная, только среднее значение которой представляет интерес в макроскопическом отношении. В статистической механике можно дать также другое определение энтропии. Ее можно с самого начала определить при помощи распределения по возможным состояниям. В соответствии с так называемым постулатом Гиббса об энтропии имеем

$$S^G = -k \int P(\alpha_0 | \alpha; t) \ln \left\{ \frac{P(\alpha_0 | \alpha; t)}{f(\alpha) \Omega} \right\} d\alpha, \quad (173)$$

где $f(\alpha)$ — равновесное распределение, а Ω — постоянная, определяемая значением энтропии в состоянии равновесия ($t \rightarrow \infty$):

$$S^G = k \ln \Omega. \quad (174)$$

Сравнивая (174) и (34), мы видим, что Ω есть объем, занимаемый в фазовом пространстве энергетической областью $(E, E + dE)$.

Из соотношений (173) и (174) находим отклонение энтропии от ее равновесного значения

$$\Delta S^G = -k \int P(\alpha_0 | \alpha; t) \ln \left\{ \frac{P(\alpha_0 | \alpha; t)}{f(\alpha)} \right\} d\alpha. \quad (175)$$

Подставляя явные выражения (13) и (148) функций распределения $f(\alpha)$ и $P(\alpha_0 | \alpha; t)$, приводим (175) к виду

$$\Delta S^G = -\frac{1}{2} k \ln \left(\frac{|\mathbf{v}|}{|\mathbf{g}|} \right) - \frac{1}{2} \mathbf{g} : \{ \exp[-\mathbf{M}t] \times \\ \times (\alpha_0 \alpha_0 - k g^{-1}) \cdot \exp[-\tilde{\mathbf{M}}t] \}. \quad (176)$$

Используя соотношение (150), первый член в правой части можно записать в явном виде

$$-\frac{1}{2} k \ln \left(\frac{|\mathbf{v}|}{|\mathbf{g}|} \right) = \frac{1}{2} k \ln |\mathbf{U} - \mathbf{g} \cdot \exp[-\mathbf{M}t] \cdot \mathbf{g}^{-1} \cdot \exp[-\tilde{\mathbf{M}}t]|. \quad (177)$$

Таким образом, имеем окончательно

$$\Delta S^G = \frac{1}{2} k \ln |\mathbf{U} - \mathbf{g} \cdot \exp[-\mathbf{M}t] \cdot \mathbf{g}^{-1} \exp[-\tilde{\mathbf{M}}t]| + \\ + \frac{1}{2} k \mathbf{g} : (\exp[-\mathbf{M}t] \cdot \mathbf{g}^{-1} \cdot \exp[-\tilde{\mathbf{M}}t]) - \frac{1}{2} \mathbf{g} : \bar{\alpha}^{a_0} \bar{\alpha}^{a_0}. \quad (178)$$

Это выражение состоит из трех членов, причем два первых не зависят от начальных значений α_0 . Для простоты мы рассмотрим относительные порядки величин различных частей лишь для случая одной переменной α . Предположим снова, что первоначально $1/2 g \bar{\alpha}^2$ есть величина порядка $10^{12} k - 10^{16} k$, как было принято раньше. Тогда логарифмический член, который первоначально был бесконечным, будет иметь величину порядка $10^4 k - 10^{10} k$ по истечении интервала времени порядка $10^{-10^4} M^{-1} - 10^{-10^{10}} M^{-1}$, что значительно меньше времени макроскопической релаксации M^{-1} . Для столь малых интервалов времени вся теория гауссовых марковских процессов теряет свой смысл. Таким образом, по истечении указанного времени логарифмическим членом можно пренебречь по сравнению с величиной $1/2 g \bar{\alpha}^2$. Вторым членом в (178) можно пренебречь для любого момента времени. Так же обстоит дело и в случае нескольких переменных. Следовательно, для макроско-

пических начальных условий имеем

$$\Delta S^G \approx -\frac{1}{2} \mathbf{g} : \bar{\alpha}^{\alpha_0} \bar{\alpha}^{\alpha_0}. \quad (179)$$

С точки зрения макроскопической теории нас не интересует поведение величины ΔS^G в пределах упомянутых выше коротких промежутков времени, так что (179) и представляет собой иско-мый результат. Результат (175) эквивалентен соотношению (169), полученному на основании больцмановского постулата.

Производную ΔS^G по времени можно получить, заметив, что

$$\Delta S^G = -kH(t), \quad (180)$$

где $H(t)$ — функция, определенная в (151). Из (160) следует, что

$$\frac{\partial \Delta S^G}{\partial t} = k^2 \int P \mathbf{L} : \frac{\partial \ln(P/f)}{\partial \alpha} \frac{\partial \ln(P/f)}{\partial \alpha} d\alpha \geq 0. \quad (181)$$

Это неравенство и представляет второй закон термодинамики. При данном определении энтропии оно справедливо при произвольных начальных условиях. Вычисляя интеграл в (181) в явном виде, получаем

$$\frac{\partial \Delta S^G}{\partial t} = k \mathbf{L} : (\mathbf{v} + \mathbf{g} \cdot \mathbf{v}^{-1} \cdot \mathbf{g} - 2\mathbf{g}) + \mathbf{L} : \bar{\mathbf{X}}^{\alpha_0} \bar{\mathbf{X}}^{\alpha_0}. \quad (182)$$

Здесь снова лишь последний член в правой части ($\mathbf{L} : \bar{\mathbf{X}} \bar{\mathbf{X}}$) зависит от начальных условий. Как и прежде, можно показать, что для макроскопических начальных условий другие члены будут пренебрежимо малы по истечении интервалов времени, несущественных в макроскопических масштабах, т. е. пренебрежимо малых по сравнению с временем макроскопической релаксации. Таким образом, соотношение (182) приводится к виду

$$\frac{\partial \Delta S^G}{\partial t} \approx \mathbf{L} : \bar{\mathbf{X}}^{\alpha_0} \bar{\mathbf{X}}^{\alpha_0}. \quad (183)$$

Этот результат эквивалентен соотношению (170), полученному на основании больцмановского постулата об энтропии.

Наконец, рассмотрим этот вопрос с точки зрения макроскопической феноменологической теории. В этом случае не проводится различия между поведением системы в единичном случае и ее средним поведением. Следовательно, если для неравновесного состояния энтропия дается соотношением

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \mathbf{g} : \alpha \alpha, \quad (184)$$

[см. (26)], то второй закон термодинамики выражается в виде

$$\frac{d \Delta S}{dt} = -\mathbf{g} : \alpha \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \mathbf{X} \cdot \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \mathbf{L} : \mathbf{X} \mathbf{X} \geq 0, \quad (185)$$

причем предполагается, в согласии с упомянутой точкой зрения, что переменные α сами подчиняются феноменологическим законам. Очевидно, что (184) и (185) и представляют собой интересные нас макроскопические результаты.

Заметим, что в соответствии с феноменологической теорией необратимых процессов положительно определенный характер коэффициентов матрицы L следует из выражения (185) для второго закона термодинамики. Наоборот, в нашем рассмотрении второй закон получается как следствие положительной определенности матрицы L , что в свою очередь следует из общих свойств механической системы.

Заканчивая обсуждение некоторых вопросов статистического обоснования неравновесной термодинамики, добавлю, что подобное обсуждение можно также провести, используя кинетическую теорию газов малой плотности. Оказывается, что в так называемом первом приближении Энскога, соответствующем линейным явлениям переноса, также можно обосновать законы термодинамики необратимых процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Onsager L., Phys. Rev., **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931).
2. Wigner E. P., Journ. Chem. Phys., **22**, 1912 (1954).
3. Green M. S., Journ. Chem. Phys., **20**, 1281 (1952).
4. Hashitsume N., Prog. Theor. Phys., **8**, 461 (1952).
5. Van Kampen N. G., Fortschr. Phys., **4**, 405 (1956).
6. Onsager L., Machlup S., Phys. Rev., **91**, 1505 (1953).
7. Prigogine I., Physica, **15**, 272 (1949).
8. Reik H. G., Zs. f. Phys., **148**, 156, 333 (1957).
- 9*. Колмогоров А. Н., Math. Ann, **103**, 149 (1933).

Примечание: Статьи [1] представляют собой оригинальные работы по соотношениям взаимности. Обсуждение принципа микроскопической взаимности дается, например, в работе [2]. В статьях [3—5] проводится рассмотрение марковских процессов в связи с описанием необратимых явлений; в статье [6] подробно рассматриваются гауссовы марковские процессы. Справедливость термодинамических соотношений в отсутствие равновесия на основе кинетической теории газов доказывается в работах [7, 8].

Принцип минимума возникновения энтропии

М. КЛЕЙН*

§ 1. Введение

Принцип минимума возникновения энтропии дает частичный ответ на один из вопросов, поставленных Полем Эренфестом, который обладал большим мастерством в постановке вопросов. В одном из примечаний к его классической статье по статистической механике в Энциклопедии [1], которую он писал вместе со своей женой, ставится вопрос о том, каковы специфические термодинамические и статистические свойства стационарных необратимых процессов, отличающие их от нестационарных процессов. Более конкретно, вопрос заключается в том, можно ли рассматривать функцию распределения, описывающую стационарное состояние необратимого процесса, как в некотором смысле „относительно более вероятную“, и можно ли характеризовать ее, определяя экстремум некоторой функции, которую можно было бы считать обобщением энтропии. Ответ на эти вопросы дает принцип минимума возникновения энтропии. Этот ответ состоит в следующем: стационарное состояние системы, в которой происходит необратимый процесс, характеризуется тем, что скорость возникновения энтропии имеет минимальное значение при данных внешних условиях, препятствующих достижению системой равновесного состояния. Если таких препятствий нет, то стационарным состоянием является состояние термодинамического равновесия и скорость возникновения энтропии достигает своего абсолютного минимума — нуля.

Принцип минимума возникновения энтропии был впервые сформулирован Пригожиным [2], который вывел его из соотношений взаимности Онсагера, так что этот принцип можно рассматривать как некоторую теорему термодинамики необратимых процессов [3, 4]. Чтобы понять содержание этого принципа и условия, при которых он справедлив, имеет, по-видимому, смысл провести его доказательство методами статистической механики [5, 6]. Мне хотелось бы в настоящей лекции обсудить именно этот подход к принципу минимума возникновения энтропии. Мы рассмотрим две простые модели. Первую из них мы используем для

* M. J. Klein (Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio; Lorentz Institute, University of Leyden, Leyden).

того, чтобы показать, каким образом при соответствующих предположениях этот принцип можно получить в качестве теоремы статистической механики. Вторая модель дает возможность более глубоко разобраться в области применимости этого принципа. В заключение лекции я вернусь к первоначально поставленному Эренфестом вопросу и постараюсь оценить адекватность ответов, даваемых принципом минимума возникновения энтропии.

§ 2. Принцип минимума

Рассмотрим систему, состоящую из двух сосудов C_1 и C_2 , каждый из которых имеет объем V ; пусть в этой системе содержится N молекул идеального газа. Сосуды соединены капиллярной трубкой; мы предполагаем, что молекулы могут свободно проходить через капилляр без какого-либо изменения их энергии. Каждый сосуд находится в термическом контакте с тепловым резервуаром, причем резервуары имеют соответственно температуры T_1 и T_2 . Будем обозначать уровни энергии молекулы в одном из сосудов через ϵ_i . В каждый момент времени микросостояние системы определяется двумя совокупностями чисел заполнения: $n_i^{(1)}$ и $n_i^{(2)}$, где $n_i^{(1)}$ есть число молекул на i -м энергетическом уровне в сосуде C_1 ; аналогично определяется и $n_i^{(2)}$. Удобно ввести вероятности заполнения p_i и q_i , определяемые соотношениями

$$p_i = \frac{n_i^{(1)}}{N}, \quad q_i = \frac{n_i^{(2)}}{N}. \quad (1)$$

По определению, на p_i и q_i наложено ограничение

$$\sum_i (p_i + q_i) = 1. \quad (2)$$

Мы предполагаем, что p_i и q_i меняются с течением времени в соответствии со следующей системой стохастических уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dp_i}{dt} &= \sum_j (a_{ji}p_j - a_{ij}p_i) + b_i(q_i - p_i), \\ \frac{dq_i}{dt} &= \sum_j (c_{ji}q_j - c_{ij}q_i) + b_i(p_i - q_i). \end{aligned} \quad (3)$$

Коэффициент a_{ji} , например, представляет собой отнесенную к единице времени вероятность (в расчете на одну молекулу) перехода молекулы в сосуде C_1 из состояния j в состояние i вследствие обмена энергией с тепловым резервуаром B_1 (при температуре T_1). Коэффициент b_i дает отнесенную к единице времени вероятность того, что молекула в состоянии i перейдет из C_1 в C_2

или обратно. Вследствие наличия термического контакта с тепловыми резервуарами должны выполняться соотношения:

$$\begin{aligned} a_{ij} \exp \left[-\frac{\epsilon_i}{kT_1} \right] &= a_{ji} \exp \left[-\frac{\epsilon_j}{kT_1} \right], \\ c_{ij} \exp \left[-\frac{\epsilon_i}{kT_2} \right] &= c_{ji} \exp \left[-\frac{\epsilon_j}{kT_2} \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

Дальнейшей нашей задачей является определение скорости возникновения энтропии в данной системе. Энтропия возникает в обоих сосудах, а также в обоих тепловых резервуарах. Так как энтропия газа выражается в виде

$$S_{\text{газ.}} = -Nk \sum_i (p_i \ln p_i + q_i \ln q_i) + \text{const}, \quad (5)$$

то скорость возникновения энтропии газа можно представить следующим образом:

$$\frac{dS_{\text{газ.}}}{dt} = -Nk \sum_i \left(\frac{dp_i}{dt} \ln p_i + \frac{dq_i}{dt} \ln q_i \right), \quad (6)$$

где dp_i/dt и dq_i/dt определяются уравнениями (3). Тепловой резервуар B_1 , например, изменяет свою энтропию только вследствие обмена энергией с газом в сосуде C_1 . Следовательно, мы можем написать следующее выражение для его вклада в возникновение энтропии:

$$\left(\frac{dS}{dt} \right)_{B_1} = -\frac{1}{T_1} \left(\frac{dU_1}{dt} \right)_{\text{внутр.}}, \quad (7)$$

где U_1 — внутренняя энергия газа в C_1 , а индекс „внутр.“ означает, что мы не рассматриваем изменений U_1 , обусловленных притоком и потерей молекул через капилляр. Непосредственно получаем

$$\left(\frac{dS}{dt} \right)_{B_1} = -\frac{N}{T_1} \sum_i \epsilon_i \sum_j (a_{ji} p_j - a_{ij} p_i). \quad (8)$$

Аналогичное выражение имеет место, конечно, и для $(dS/dt)_{B_2}$. Таким образом, полную скорость возникновения энтропии можно записать в виде

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_{\text{газ.}}}{dt} + \left(\frac{dS}{dt} \right)_{B_1} + \left(\frac{dS}{dt} \right)_{B_2}, \quad (9)$$

где все величины теперь известны в явном виде как функции вероятностей переходов, энергетических уровней, двух температур и величин p_i и q_i .

Задача теперь вполне определена. Мы должны выяснить, действительно ли состояние, для которого все dp_i/dt и dq_i/dt в урав-

нениях (3) равны нулю (т. е. стационарное состояние), дает минимум функции dS/dt , определяемой уравнением (9). В общем случае это несправедливо. Действительно, если мы запишем в явном виде условия, которым должны удовлетворять p_i и q_i , чтобы получить минимум dS/dt при ограничениях (2), то получим уравнения

$$\mu = Nk \sum_i a_{ri} \left\{ \ln \left(\frac{p_i \exp [\epsilon_i/kT_1]}{p_r \exp [\epsilon_r/kT_1]} \right) + \left(\frac{p_i \exp [\epsilon_i/kT_1]}{p_r \exp [\epsilon_r/kT_1]} - 1 \right) \right\} + \\ + Nkb_r \left\{ \ln \frac{q_r}{p_r} + \frac{q_r}{p_r} - 1 \right\} \quad (10a)$$

и

$$\mu = Nk \sum_i c_{ri} \left\{ \ln \left(\frac{q_i \exp [\epsilon_i/kT_2]}{q_r \exp [\epsilon_r/kT_2]} \right) + \left(\frac{q_i \exp [\epsilon_i/kT_2]}{q_r \exp [\epsilon_r/kT_2]} - 1 \right) \right\} + \\ + Nkb_r \left\{ \ln \frac{p_r}{q_r} + \frac{p_r}{q_r} - 1 \right\}. \quad (10b)$$

Предположим, далее, что все величины q_r/p_r , $(p_j/p_i) \times \exp [(\epsilon_j - \epsilon_i)/kT_1]$ и $(q_j/q_i) \exp [(\epsilon_j - \epsilon_i)/kT_2]$ близки к единице, так что членами, содержащими квадраты их отклонений от единицы, можно пренебречь. Тогда можно показать [5], что необходимым и достаточным условием того, чтобы система p_i , q_i соответствовала минимуму возникновения энтропии, является обращение в нуль всех dp_i/dt и dq_i/dt в уравнениях (3). При этих условиях множитель Лагранжа μ , учитывающий условие (2), обратится в нуль. Заметим, что сделанные нами предположения означают, что газ в обоих сосудах находится вблизи равновесия и, кроме того, что разность температур $\delta T = T_2 - T_1$ мала по сравнению со средней температурой тепловых резервуаров. Заметим также, что мы рассматривали определенную систему „уравнений движения“, так что наша процедура минимизации не является аналогичной, скажем, использованию принципа Гамильтона в динамике. Отметим, кроме того, что для стационарного состояния скорость возникновения энтропии записывается в следующей простой форме:

$$\left(\frac{dS}{dt} \right)_0 = N \sum_i b_i (p_i^0 - q_i^0) \epsilon_i \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (11)$$

Это уравнение отражает то обстоятельство, что в случае стационарного состояния энтропия возникает в результате передачи энергии от одного теплового резервуара к другому.

Резюмируя, мы можем сказать, что для нашей простой системы принцип минимума возникновения энтропии можно получить статистическими методами. Мы показали, что распределение, соответствующее стационарному состоянию, приводит к минимуму скорости возникновения энтропии, если имеют место стохастические уравнения и если отклонения от равновесия малы,

§ 3. Область применимости

Путем анализа, проведенного в предыдущем параграфе, мы установили справедливость принципа минимума возникновения энтропии для малых отклонений от состояния равновесия. Можно поставить вопрос, является ли это ограничение необходимым или лишь достаточным условием справедливости этого принципа. На этот вопрос пока еще нет полного ответа, но приводимый ниже анализ показывает, что, по крайней мере в некоторых случаях, принцип минимума может иметь место даже для состояний, весьма далеких от равновесного.

Для этого мы исследуем еще более простой пример [7]. Рассмотрим систему из N невзаимодействующих частиц, каждая из которых имеет два состояния с энергиями 0 и ϵ . Пусть p_1 и p_2 представляют собой вероятности найти частицу соответственно в низшем и высшем состояниях. Система находится в контакте с тепловым резервуаром при температуре T и подвергается действию излучения с квантами энергии ϵ . Таким образом, частица может поглощать и испускать энергию и переходить из одного состояния в другое двумя путями: она может взаимодействовать или с тепловым резервуаром или с излучением. Стохастическое уравнение для производной вероятности p_1 по времени имеет вид

$$\frac{dp_1}{dt} = (a\alpha + b)p_2 - (a + b)p_1. \quad (12)$$

Мы не будем выписывать уравнение для dp_2/dt , так как оно определяется условием

$$p_1 + p_2 = 1. \quad (13)$$

В уравнении (12) a есть отнесенная к единице времени вероятность перехода из низшего состояния в высшее, обусловленного связью с тепловым резервуаром, а b — отнесенная к единице времени вероятность (симметричная) перехода, обусловленного взаимодействием с излучением, и $\alpha = \exp[\epsilon/kT]$.

Стационарное состояние системы получается сразу, если положить производную dp_1/dt в уравнении (12) равной нулю. Тогда мы получаем следующее выражение для значения p_1^0 в стационарном состоянии:

$$p_1^{(0)} = \frac{\alpha + \beta}{1 + \alpha + 2\beta}, \quad (14)$$

где $\beta = b/a$.

Используя методы предыдущего параграфа, легко показать, что скорость возникновения энтропии имеет вид

$$\frac{dS}{dt} = Nka \left[(\alpha p_2 - p_1) \ln \frac{\alpha p_2}{p_1} + \beta (p_2 - p_1) \ln \frac{p_2}{p_1} \right]. \quad (15)$$

Состояние минимума возникновения энтропии можно получить, полагая, как и прежде, $(\partial/\partial p_1)(dS/dt)$ и $(\partial/\partial p_2)(dS/dt)$ равными нулю и используя множитель Лагранжа для учета ограничения (13).

Если $\alpha p_2/p_1$ и p_2/p_1 достаточно близки к единице в том же смысле, что и в предыдущем параграфе, то, как можно показать, состояние минимального возникновения энтропии есть стационарное решение (14) уравнения (12). (Эти условия будут выполняться при высоких температурах.)

Если не делать этих предположений, то даже для этой в высшей степени упрощенной задачи не удастся найти в явном виде состояние с минимальным возникновением энтропии. Однако можно провести числовой расчет для различных значений параметров α и β . При этом получаются несколько неожиданные результаты. Оказывается, что даже при низких температурах, характеризуемых большими значениями α , стационарное состояние и состояние с минимальным возникновением энтропии практически совпадают в случае больших β . Физически большие β означают насыщение резонанса под влиянием взаимодействия с внешним излучением. Хотя полученные результаты справедливы лишь для простого рассмотренного нами случая, они представляют интерес, поскольку наводят на мысль о совершенно особых условиях, при которых может оказаться справедливым принцип минимума возникновения энтропии.

§ 4. Заключение

Критерий стационарности состояния, даваемый принципом минимума возникновения энтропии, по-видимому, можно считать удовлетворительным, по крайней мере в пределах области применимости этого принципа ¹⁾.

Неясно, однако, можно ли считать, что минимальное возникновение энтропии характеризует стационарное состояние в той же мере, в какой максимальная энтропия характеризует равновесное состояние.

Характеристика равновесия с помощью понятия максимальной энтропии носит конструктивный характер: она дает реальную отправную точку для применения статистической механики и термодинамики к системам, находящимся в состоянии равновесия. Этого, к сожалению, нельзя сказать относительно принципа, рассмотренного выше.

Как из термодинамического, так и из проведенного нами статистического вывода принципа минимума возникновения энтропии следует, что информация, необходимая для применения этого принципа, всегда должна быть настолько полной, что принцип не

¹⁾ Более общие случаи рассмотрены Пригожиным [4].

добавляет ничего нового. Так, в нашем случае, чтобы написать выражение для скорости возникновения энтропии, мы использовали стохастические уравнения (3) или уравнение (12). Однако если известны стохастические уравнения, то стационарное состояние можно определить непосредственно, и, как правило, гораздо проще, чем с помощью самого принципа.

Возвращаясь к поставленным Эренфестом вопросам, о которых мы упомянули вначале, можно сказать, что, по-видимому, действительно имеет смысл характеризовать стационарное состояние как своего рода наиболее вероятное состояние при наличии ограничений, препятствующих переходу системы в равновесие. Пока еще не удалось разрешить трудности, возникающие при попытке дать соответствующую математическую формулировку этих ограничений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ehrenfest P., Ehrenfest T., статья в Encyk. d. math. Wissensch. Bd. IV, No. 32, Leipzig, 1911.
2. Prigogine I., Etude Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles Liège, 1947, Ch. V.
3. De Groot S. R., Thermodynamics of Irreversible Processes, Amsterdam, 1951, Ch. X. (Имеется перевод: С. де Гроот, Термодинамика необратимых процессов, М., 1956.)
4. Prigogine I., Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, Springfield, 1955, Ch. VI. (Имеется перевод: И. Пригожин, Введение в термодинамику необратимых процессов, ИЛ, 1960.)
5. Klein M. J., Meijer P. H. E., Phys. Rev., 96, 250 (1954).
6. Klein M. J., Phys. Rev., 98, 1736 (1955).
7. Klein M. J., в книге Transport Processes in Statistical Mechanics, ed. I. Prigogine, New York, 1958, p. 311.

Статистическая механика процессов переноса

ДЖ. КИРКВУД *

§ 1. Введение

Мы рассмотрим переход от уравнений микроскопической динамики к макроскопическим уравнениям сохранения, о которых говорилось в лекциях проф. де Гроота. Таким путем мы, например, выразим тензор напряжений и поток тепла через молекулярные переменные. Эти выражения будут включать неравновесные функции распределения, нахождение которых является центральной проблемой при рассмотрении задачи о переносе энергии. Далее будут получены эмпирические кинетические коэффициенты, связывающие между собой потоки и силы. Вначале мы рассмотрим однокомпонентные системы. Однако наши результаты без труда можно обобщить на случай многокомпонентных систем и таким образом определить эмпирический коэффициент диффузии и аналогичные ему величины при помощи микроскопических характеристик системы. Используя это определение, мы получим в дальнейшем доказательство соотношений взаимности. При доказательстве этих соотношений нам не понадобится вводить макроскопические усредненные переменные, как это делалось в лекции проф. Мазура. В своих рассуждениях мы будем исходить непосредственно из описания системы при помощи молекулярных динамических переменных. Некоторое усреднение, сглаживающее микроскопические неоднородности, необходимо только для получения необратимости. Мы будем применять сглаживающее усреднение только по времени.

§ 2. Уравнения сохранения

В настоящем параграфе мы покажем, каким путем, исходя из молекулярной динамики, можно получить гидродинамические уравнения или уравнения сохранения, обсуждавшиеся в лекциях проф. де Гроота. Рассмотрим систему из N частиц, характеризующую некоторой функцией распределения вероятности в фазовом пространстве, которую мы обозначим $f^{(N)}$. В классическом случае

* J. G. Kirkwood (Sterling Chemistry Laboratory, Yale University, New Haven, Conn.).

эта функция распределения удовлетворяет уравнению Лиувилля. В дальнейшем мы будем пользоваться именно классической функцией распределения в фазовом пространстве, хотя аналогичное рассмотрение можно провести и на основе квантовой механики, заменив плотность вероятности в фазовом пространстве матрицей плотности. Постулируем, что макроскопические переменные, описывающие нашу систему, могут быть поставлены в соответствие со средними, полученными при помощи этой плотности вероятности. Так, если φ есть некоторая произвольная функция динамических переменных в фазовом пространстве, мы постулируем, что соответствующую макроскопическую переменную можно отождествить со средним значением этой функции, согласно соотношению

$$\varphi_{\text{набл.}} = \int \varphi \bar{f}^{(N)} \prod_{j=1}^N d^3 p_j d^3 R_j. \quad (2.1)$$

При этом мы предполагаем, что сглаживающее усреднение по времени уже осуществлено. Это усреднение, согласно нашему рассмотрению, есть вычисление равномерно взвешенного среднего по некоторому интервалу τ , определяемому в дальнейшем. Надо заметить, что усреднение по времени не обязательно должно представлять собой вычисление равномерно взвешенного среднего; мы могли бы воспользоваться и каким-либо другим законом получения среднего. Мы можем рассматривать нашу функцию $\bar{f}^{(N)}$ как эквивалентную некоторому детальному микроскопическому распределению, в которое процесс измерения вводит соответствующее усреднение по времени. Такая функция распределения должна все еще удовлетворять уравнению Лиувилля.

Уравнение Лиувилля, которому удовлетворяет функция $\bar{f}^{(N)}$, мы запишем в виде

$$L \bar{f}^{(N)} + i \frac{\partial}{\partial t} \bar{f}^{(N)} = 0, \quad (2.2)$$

где

$$L = i \left\{ \sum_{j=1}^N \frac{p_j}{m} \cdot \nabla_{R_j} + F_j \cdot \nabla_{p_j} \right\}. \quad (2.3)$$

В этой форме оператор L является самосопряженным, если мы ограничиваемся функциями распределения, исчезающими на гиперсфере бесконечного радиуса в фазовом пространстве. Это не является существенным ограничением, так как функция распределения $\bar{f}^{(N)}$ нормирована на единицу.

Попробуем теперь преобразовать молекулярные уравнения сохранения в макроскопические уравнения при помощи операции (2.1). Если предположить наличие локального равновесия, то

уравнение сохранения энтропии становится простым следствием других законов сохранения и может отдельно не рассматриваться. Введем сокращенные обозначения для (2.1):

$$\varphi_{\text{набл.}} = [\varphi \cdot \bar{f}^{(N)}] = \langle \varphi \rangle. \quad (2.4)$$

Тогда общее уравнение переноса, которое мы получаем, умножая обе части уравнения Лиувилля на φ и интегрируя по фазовому пространству, принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \varphi \rangle = - \sum_{j=1}^N \left\langle \frac{p_j}{m} \cdot \nabla_{R_j} \varphi + F_j \cdot \nabla_{p_j} \varphi \right\rangle. \quad (2.5)$$

Здесь F_j есть полная сила, действующая на j -ю частицу.

Если в качестве φ взять соответствующие плотности, то после ряда преобразований (которые включают использование теоремы Грина в фазовом пространстве), можно получить все различные уравнения переноса.

Соответствие между макроскопическими величинами и средними для плотности, потока массы и энергии выражается следующими формулами:

Макроскопическая наблюдаемая
величина:

Микроскопическая фазовая
функция:

Плотность частиц

$$\rho = \sum_{j=1}^N \delta(R_j - R); \quad (2.6)$$

Поток массы

$$j = \sum_{j=1}^N p_j \delta(R_j - R) \quad (2.7)$$

(мы определяем u при помощи соотношения $j = \rho u$);

Энергия

$$\rho E = \sum_{j=1}^N \left(\frac{p_j'^2}{2m} + \sum_{i < j} V_{ij} \right) \delta(R_j - R). \quad (2.8)$$

Здесь мы принимаем, что молекулы взаимодействуют только попарно и что их взаимодействие может быть описано с помощью потенциала V_{ij} , хотя эти ограничения, вообще говоря, совершенно не обязательны. Вследствие малого радиуса действия рассматриваемых сил эти вопросы не имеют для нас значения. В обычных

приложениях потенциал V_{ij} выбирается в форме Леннарда—Джонса, т. е. в виде суммы сильного короткодействующего отталкивания и вандерваальсовского притяжения по закону r^{-6} на больших расстояниях. В этих формулах p'_j представляет импульс частицы относительно гидродинамического движения системы, а именно

$$p'_j = p_j - m\mathbf{u}, \quad (2.9)$$

где \mathbf{u} — гидродинамическая скорость частицы, определенная выше.

Подставляя в уравнение (2.5) для φ выражения, соответствующие плотности частиц, потоку массы и плотности энергии, мы получаем уравнения, которые представляют собой макроскопические уравнения непрерывности, переноса импульса и энергии, если средние значения $\langle \mathbf{s} \rangle$ и $\langle Q \rangle$ динамических функций ¹⁾

$$\mathbf{s} = - \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{p'_j p'_j}{m} - \sum_{i < j} \mathbf{R}_{ij} \nabla_{\mathbf{R}_j} V_{ij} \right\} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j), \quad (2.10)$$

$$Q = \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{p'_j p'_j}{2m} + \sum_{i < j} (V_{ij} \mathbf{1} - \mathbf{R}_{ij} \nabla_j V_{ij}) \right\} \frac{p'_j}{m} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j) \quad (2.11)$$

отождествить с тензором напряжений σ и потоком тепла \mathbf{q} .

Тензор напряжений состоит из двух частей. Первая часть представляет „гидродинамический“ перенос импульса и выражает, таким образом, силу, действующую на элемент поверхности, через которую перемещаются молекулы. Этот член не зависит от плотности. Вторая часть выражает непосредственный вклад внутренних сил. Для идеальных газов этот член равен нулю; как правило, его роль возрастает при увеличении плотности системы. Аналогичным образом поток тепла также можно разделить на две части, причем вторая часть выражает перенос энергии в результате непосредственного действия внутренних сил. В теории разреженных газов Чепмена—Энскога члены, учитывающие непосредственные вклады внутренних сил, не рассматриваются.

§ 3. Неравновесная функция распределения

Для описания некоторого процесса переноса необходимо рассматривать поведение системы, не находящейся в состоянии равновесия. Исследуем временную зависимость неравновесного возму-

¹⁾ См. [1—3]. — Прим. ред.

щения некоторой функции распределения. Это возмущение приведет к появлению неравновесных частей в макроскопическом потоке тепла, тензоре напряжений и т. д. в соответствии с временными уравнениями, написанными выше. Вычисляя зависимость каждой из этой величин от времени, мы приходим к определению различных кинетических коэффициентов.*

Прежде чем более детально рассмотреть получающиеся результаты, отметим два других метода, которые использовались при изучении временной зависимости функции распределения.

В одном из этих методов используется разложение функции преобразования, которая связывает распределение в момент времени $t + \Delta t$ с распределением в момент t . Разложение производится по приращениям импульса и пространственных координат за время Δt . Если пренебречь при этом всеми моментами приращений порядка выше второго, то мы получаем обобщенное уравнение Фоккера—Планка, которое может служить основой для феноменологической макроскопической теории процессов переноса. Такое рассмотрение аналогично подходу, применяемому обычно при исследовании броуновского движения. В некоторых случаях высшими моментами действительно можно пренебречь. В других случаях метод дает лишь приближенные результаты.

Другой метод состоит в разложении функции преобразования на отдельные члены, соответствующие вкладам различных физических групп частиц (разложение по „группам“ частиц). Такой подход приводит к системе зацепляющихся уравнений для парциальных вкладов в функцию распределения от групп n молекул (где n меньше N), что аналогично использованному Майером разложению равновесной функции распределения. Первым членом указанной цепочки уравнений является уравнение Больцмана, в котором учитываются только бинарные столкновения. Эти уравнения с успехом исследовались Кирквудом и Россом. Обобщение этого метода было осуществлено Н. Н. Боголюбовым и М. С. Грином¹⁾, работа которого, однако, еще содержит ряд трудностей. Последовательное применение указанных методов является наиболее многообещающим при рассмотрении газов средней плотности.

Когда в дальнейшем будет произведено разложение возмущения функции распределения по собственным функциям оператора Лиувилля, мы получим выражения для коэффициентов переноса, содержащие интегралы по времени от временных корреляционных функций динамических переменных. Однако наш вывод этих соотношений не будет полным, поскольку мы не дадим доказательства того, что эти интегралы действительно имеют смысл. Этот вопрос будет рассмотрен в следующем параграфе.

¹⁾ См. [4, 5]. — *Прим. ред.*

§ 4. Вывод диссипационно-флуктуационных соотношений для однокомпонентной системы

В настоящем параграфе мы рассмотрим слабые отклонения от равновесия и получим формальное выражение для плотности вероятности в фазовом пространстве для однокомпонентной системы при наличии сдвига поля скоростей (представляемого симметричной частью градиента гидродинамической скорости) и градиента температуры. В результате будут получены выражения для коэффициентов вязкости и теплопроводности через интегралы от временных корреляционных функций. Эти выражения имеют форму, предложенную Кубо на основании проведенного им полуфеноменологического рассмотрения. Ради простоты мы не будем учитывать внешние силы.

Будем исходить из уравнения Лиувилля, которое, как показано в § 2, можно записать в форме

$$L\bar{f}^{(N)} + i \frac{\partial}{\partial t} \bar{f}^{(N)} = 0, \quad (4.1)$$

где L — самосопряженный оператор, определяемый уравнением (2.3). В качестве равновесной функции распределения мы рассмотрим каноническое распределение Гиббса $\bar{f}_{\text{равн.}}^{(N)}$. Запишем функцию распределения $\bar{f}^{(N)}$ как сумму функции нулевого порядка $\bar{f}_0^{(N)}$ (которая в общем случае отлична от равновесной функции) и члена возмущения $\bar{f}_1^{(N)}$; исследуем, далее, уравнение для $\bar{f}_1^{(N)}$, следующее из уравнения Лиувилля. Будем в дальнейшем рассматривать только члены, линейные по отклонению от равновесия. Таким образом, наш метод соответствует методу рассмотрения кинетического уравнения Больцмана в теории Чепмена — Энскога.

Отклонения от равновесия будут измеряться r параметрами, которые мы обозначим через γ_k . Для нашей простой системы эти параметры суть градиенты скорости u или градиенты температуры. В более общем случае они могут быть скалярными, векторными или тензорными функциями.

В общем случае функцию $\bar{f}^{(N)}$ можно разделить на две части, согласно соотношению

$$\bar{f}^{(N)} = \bar{f}_0^{(N)}(\gamma_1, \dots, \gamma_r) + \bar{f}_1^{(N)}, \quad (4.2)$$

где

$$\bar{f}_1^{(N)} = \sum_{k=1}^r \bar{f}_{1k}^{(N)} \gamma_k. \quad (4.3)$$

При выборе функции $\bar{f}_0^{(N)}$ мы располагаем достаточной свободой. Эта функция, конечно, должна сводиться к равновесной функции распределения $\bar{f}_{\text{равн.}}^{(N)}$ при стремлении параметров γ_k

к нулю. В остальном при выборе функции $\bar{f}_0^{(N)}$ следует исходить только из соображений удобства. Для вязкого течения и потока тепла, как будет видно из дальнейшего, мы выберем псевдоканоническое распределение.

В линейном приближении, когда мы пренебрегаем квадратичными по отклонениям (γ_k) членами, уравнение для $\bar{f}_1^{(N)}$ принимает вид

$$L\bar{f}_1^{(N)} + i \frac{\partial}{\partial s} \bar{f}_1^{(N)} = iB\bar{f}_{\text{равн.}}^{(N)}, \quad (4.4)$$

где в качестве временной переменной взята величина s , причем $s=0$ соответствует тому моменту времени, когда включается рассматриваемое возмущение. Для B (и B_k) имеем уравнение

$$L\bar{f}_0^{(N)} = -iB\bar{f}_{\text{равн.}}^{(N)} = -i \sum_{k=1}^r \gamma_k B_k \bar{f}_{\text{равн.}}^{(N)}. \quad (4.5)$$

Заманчиво попытаться найти стационарные решения уравнения (4.4). Однако при этом мы получаем только тривиальные результаты. Это является отражением того факта, что с течением времени должна происходить релаксация распределения к равновесному; стационарных отклонений от равновесного состояния не существует. Таким образом, мы должны попытаться описать процесс возвращения к равновесному состоянию, а не искать стационарных решений уравнения. Тривиальность стационарных решений выражается еще и в том, что для таких решений уравнение Лиувилля принимает вид

$$L\bar{f}_{\text{стац.}}^{(N)} = 0;$$

и, следовательно, $\bar{f}_{\text{стац.}}^{(N)}$ может быть функцией только динамических инвариантов. Число этих инвариантов обычно очень мало (исключение составляют лишь случаи в высокой степени неэргодических систем, например связанных гармонических осцилляторов). Во всяком случае, функции распределения, имеющие это свойство, не могут разумным образом описывать процессы переноса¹⁾.

Будем решать неоднородное уравнение для функции $\bar{f}_1^{(N)}$, разлагая ее по должным образом нормированным собственным функциям оператора Лиувилля. Если определить эти собственные функции уравнением

$$L\psi_\lambda = \lambda\psi_\lambda, \quad (4.6)$$

то функцию $\bar{f}_1^{(N)}$ можно представить следующим образом:

$$\bar{f}_1^{(N)} = \sum_\lambda \bar{f}_{1\lambda}^{(N)}(s) \psi_\lambda(p, q). \quad (4.7)$$

¹⁾ Теорию неравновесных систем можно построить и на этом пути; см. [6], а также [7]. — *Прим. ред.*

Здесь мы воспользовались самосопряженностью оператора L и применили символ \sum_{λ} для обозначения суммирования по возможному дискретному спектру L и интегрированию по его непрерывному спектру. Для более строгой формы записи мы должны были бы воспользоваться интегралом Стильтьеса.

Предположим, что возмущение включается в момент времени t , т. е. что до этого как температура T , так и скорость u были одинаковыми во всей системе. Найдем теперь выражение для $\bar{f}_{1\lambda}^{(N)}$ как функции временной переменной s .

Комбинируя (4.4) и (4.7) и используя ортонормированность функций ψ , получаем уравнение

$$i \frac{d\bar{f}_{1\lambda}^{(N)}}{ds} + \lambda \bar{f}_{1\lambda}^{(N)}(s) = i \langle B\psi_{\lambda}^* \rangle_{\text{равн.}} = i [B \bar{f}_{\text{равн.}}^{(N)} \psi_{\lambda}^*] \quad (4.8)$$

для $s > 0$.

Это уравнение легко интегрируется. Средние значения функций динамических переменных с учетом решения уравнения (4.8) можно представить в виде

$$\langle \varphi \rangle = \langle \varphi \rangle^{(0)} + \langle \varphi \rangle^{(1)}, \quad (4.9)$$

где $\langle \varphi \rangle^{(0)}$ выражает вклад, получающийся при усреднении по распределению $\bar{f}_0^{(N)}$, а $\langle \varphi \rangle^{(1)}$ определяется формулой

$$\langle \varphi \rangle^{(1)} = - \int_0^{\tau} \langle \dot{\varphi}(t) B(t+s) \rangle_{\text{равн.}} ds. \quad (4.10)$$

Здесь мы провели суммирование по спектру оператора L . Необходимо отметить, что величина $\langle \varphi \rangle^{(0)}$ не обязательно равна нулю; это целиком зависит от выбора функции $\bar{f}_0^{(N)}$. В общем случае в линейном приближении имеем

$$\langle \varphi \rangle^{(0)} = \langle \varphi \rangle_{\text{равн.}} + \left\langle \varphi \sum_{k=1}^r \gamma_k \frac{d \ln \bar{f}_0^{(N)}}{d\gamma_k} \right\rangle. \quad (4.11)$$

Обобщение нашего основного результата (4.10) на квантовомеханический случай здесь рассматриваться не будет.

Из соотношений (4.9) — (4.11) мы можем получить выражения для потока тепла и тензора напряжений. В качестве $\bar{f}_0^{(N)}$ выбираем гауссово распределение скорости около среднего гидродинамического значения. В качестве температурного параметра в этом распределении берем локальную температуру.

Таким образом, записываем

$$\bar{f}_0^{(N)} = A \exp \left[- \sum_{j=1}^N \frac{(p_j - mu)^2}{2mkT_j} - \frac{1}{k} \sum_{i < j} \frac{2V_{ij}}{T_i + T_j} \right], \quad (4.12)$$

где A — постоянная нормировки. Теперь мы можем вычислить B . Эту величину можно записать в виде суммы членов, пропорциональных различным параметрам γ_k , согласно формуле

$$B = \frac{1}{kT} [s : \nabla u + Q \cdot \nabla \ln T]. \quad (4.13)$$

Подставляя это выражение в соотношение (4.10), получаем следующие выражения для вязкости η и теплопроводности χ :

$$\eta = \frac{1}{kT} \int_0^\tau \langle (\tilde{s}_t - \langle \tilde{s}_t \rangle) \tilde{s}_{t+s} - \langle \tilde{s}_{t+s} \rangle \rangle_{\text{равн.}} ds, \quad (4.14)$$

$$\chi = \frac{1}{kT} \int_0^\tau \langle Q_t \cdot Q_{t+s} \rangle_{\text{равн.}} ds. \quad (4.15)$$

Здесь $\langle \tilde{s} \rangle$ есть часть тензора напряжений, дивергенция которой равна нулю. Вязкость дается следом произведения матриц в правой части уравнения (4.14). Таким путем нам удалось выразить кинетические коэффициенты для нашей проблемы как функции динамических переменных при эволюции системы от момента времени t до момента $t+s$ при наличии классических траекторий.

Из нашего вывода непосредственно не следует, что полученные интегралы, которые и выражают наш конечный результат, имеют какой-либо смысл. Коль скоро мы имеем дело с каноническим ансамблем, для достаточно больших τ эти интегралы обращаются в нуль. Чтобы выражения имели смысл, должен существовать некоторый масштаб времени, большой по сравнению с молекулярными масштабами, но малый по сравнению с макроскопическими временами; тогда коэффициенты η и χ , определенные выше, фактически не будут зависеть от времени. Ввиду отсутствия доказательства существования такой временной шкалы, соотношения (4.14) и (4.15) (соотношения Кубо) не могут считаться полностью доказанными¹⁾.

Хотя функция $\bar{f}^{(N)}$ ни в коей мере не является стационарной, мне кажется, что ее можно считать таковой при определении вно-

¹⁾ Для существования конечных значений кинетических коэффициентов необходимо, чтобы предельный переход $\tau \rightarrow \infty$ совершался после предельного перехода $V \rightarrow \infty$ (V — объем системы). Тогда формулы (4.14) и (4.15) могут иметь смысл и при $\tau \rightarrow \infty$. — *Прим. ред.*

симого ею вклада в наши интегралы, поскольку мы ограничиваемся макроскопическими измерениями. Так, хотя полное распределение зависит от времени, функции распределения немногих частиц, входящие в наши формулы, могут быть по существу стационарными. Однако это предположение еще не обосновано.

§ 5. Диссипационно-флуктуационные соотношения для ν -компонентной системы

Обобщим теперь наши результаты на случай многокомпонентных систем. Общие основы метода, развитого выше, остаются при этом справедливыми.

Рассмотрим систему, состоящую из ν компонентов (т. е. из молекул ν типов). Оператор Лиувилля сохраняет свою форму в этом случае. Единственное отличие от предыдущего состоит в том, что мы должны выбрать другое выражение для $\bar{f}_0^{(N)}$ и, следовательно, получить другую формулу для B .

Для многокомпонентной системы мы должны ввести новые параметры γ_k , а именно, градиенты химических потенциалов. В состоянии равновесия действие этих градиентов должно компенсироваться внешними силами, т. е. должно выполняться соотношение

$$\text{grad } \mu_k = F_{k, \text{внешн.}}$$

Если представить себе, что в момент времени t в системе возникают отличные от нуля градиенты поля скоростей, градиент температуры и градиенты химических потенциалов, то согласно постулату о локальном равновесии одновременно должны включиться внешние силы, чтобы сбалансировать влияние указанных градиентов. Принимаем, что указанные внешние силы являются консервативными (например, гравитационными или электрическими), но не магнитными. При этом мы используем следующую функцию распределения нулевого порядка:

$$\bar{f}_0^{(N)} = A \exp \left[- \sum_{j=1}^N \frac{(p_j - m_j u)^2}{2m_j k T_j} - \frac{1}{k} \sum_{i < j} \frac{2V_{ij}}{T_i + T_j} + \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{r}_j \cdot \nabla \mu_j}{k T_j} \right], \quad (5.1)$$

где A — постоянная нормировки.

При помощи приведенного выражения для $\bar{f}_0^{(N)}$ мы можем вычислить B и получить

$$B = \frac{1}{kT} \left[\mathbf{s} : \nabla \mathbf{u} + Q \cdot \nabla \ln T - \sum_{j=1}^N \frac{p_j'}{m_j} \cdot \nabla \mu_j \cdot \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j) \right], \quad (5.2)$$

где $p'_j = p_j - m_j u$. Другими словами, функцию φ , соответствующую диффузии, можно записать в виде

$$\varphi = \sum_{\alpha=1}^{v-1} J_{\alpha} \cdot \nabla \mu_{\alpha}, \quad (5.3)$$

где J_{α} дается выражением

$$J_{\alpha} = \sum_{k=1}^{N_{\alpha}} \left(\frac{p_{k\alpha} - m_{\alpha} u}{m_{\alpha}} \right) \delta(R_k - R). \quad (5.4)$$

Поток тепла и потоки отдельных компонент могут быть представлены как линейные функции соответствующих градиентов в системе. Запишем эти функции следующим образом:

$$j_{\alpha} = -\Omega_{\alpha 0} \nabla \ln T - \sum_{\beta=1}^{v-1} \Omega_{\alpha\beta} \nabla \mu_{\beta}, \quad (5.5)$$

$$q = -\Omega_{00} \nabla \ln T - \sum_{\beta=1}^{v-1} \Omega_{0\beta} \nabla \mu_{\beta}. \quad (5.6)$$

Если, кроме „псевдосил“, введенных выше для компенсации действия градиента химического потенциала, в системе действуют и истинные внешние силы, то влияние их можно должным образом учесть посредством членов типа $\nabla \mu$ (при условии, что силы консервативны).

Расчеты, аналогичные проведенным в предшествующем параграфе, дают следующие формулы для типичных коэффициентов:

$$\Omega_{0\alpha} = \frac{1}{3kT} \int_0^{\tau} \langle Q(t) J_{\alpha}(t+s) \rangle_{\text{равн.}} ds, \quad (5.7)$$

$$\Omega_{\alpha\beta} = \frac{1}{3kT} \int_0^{\tau} \langle J_{\alpha}(t) J_{\beta}(t+s) \rangle_{\text{равн.}} ds, \quad (5.8)$$

$$\Omega_{\alpha 0} = \frac{1}{3kT} \int_0^{\tau} \langle J_{\alpha}(t) Q(t+s) \rangle_{\text{равн.}} ds. \quad (5.9)$$

Таким образом, каждый кинетический коэффициент можно записать в виде интеграла от соответствующей временной корреляционной функции,

§ 6. Вывод соотношений взаимности

Чтобы вывести соотношения взаимности Онсагера из полученных выше выражений для кинетических коэффициентов, необходимо доказать справедливость равенств типа

$$\int_0^{\tau} \langle Q(t) J_{\alpha}(t+s) \rangle_{\text{равн.}} ds = \int_0^{\tau} \langle J_{\alpha}(t) Q(t+s) \rangle_{\text{равн.}} ds. \quad (6.1)$$

Мы можем доказать указанное равенство, если покажем, что обе стороны его равны одному и тому же третьему выражению

$$\int_0^{\tau} \langle Q(t-s) J_{\alpha}(t) \rangle_{\text{равн.}} ds. \quad (6.2)$$

На первом этапе доказательства воспользуемся тем фактом, что эволюция любой функции динамических переменных во времени определяется оператором Лиувилля. Так, в общем случае имеем

$$F(t+s) = \exp[-isL] F(t). \quad (6.3)$$

Поэтому левую часть уравнения (6.1) можно рассматривать как функцию динамических переменных в момент времени t , усредненную по равновесному распределению в этот момент времени. Однако, поскольку равновесное распределение является стационарным, не имеет значения, берем ли мы это среднее в момент времени t или же $t-s$. В соответствии с этим

$$\int_0^{\tau} \langle Q(t) J_{\alpha}(t+s) \rangle_{\text{равн.}} ds = \int_0^{\tau} \langle Q(t-s) J_{\alpha}(t) \rangle_{\text{равн.}} ds. \quad (6.4)$$

Инвариантность нашей системы относительно операции обращения времени означает, что рассматриваемые коэффициенты остаются неизменными при одновременном обращении знака времени s и импульса p . Чтобы получить (6.1) из (6.4), потребуем инвариантности нашего интеграла относительно обращения времени, но не импульса p . Такая инвариантность определяется симметричностью относительно обращения времени в том случае, когда подынтегральное выражение является четной функцией различных импульсов. Именно так дело обстоит в данном случае: каждый из функционалов Q и J нечетен по импульсам, тогда как $f^{(N)}$ есть четная функция. Таким образом, мы можем в соотношении (6.4) изменить только знак времени; при этом мы

получаем

$$\int_0^{\tau} \langle Q(t+s) J_{\alpha}(t) \rangle_{\text{равн.}} ds = \int_0^{\tau} \langle Q(t-s) J_{\alpha}(t) \rangle_{\text{равн.}} ds, \quad (6.5)$$

что завершает доказательство соотношений взаимности в данном случае. Аналогичные рассуждения, очевидно, можно провести для кинетических коэффициентов любого типа, если только подынтегральное выражение в соответствующем уравнении типа (6.1) является четной функцией импульсов частиц.

Подводя итоги, укажем, что в этих лекциях мы стремились дать молекулярное обоснование уравнений сохранения и соотношений взаимности, которые обсуждались в лекциях проф. де Гроота. Вначале мы установили надлежащую связь между макроскопическими наблюдаемыми величинами и средними от молекулярных динамических переменных, что привело нас к уравнениям сохранения. Затем, применяя метод, аналогичный методу теории Чепмена — Энскога при рассмотрении уравнения Больцмана, мы получили выражение для временной зависимости малых отклонений от равновесного распределения (малых возмущений). Это выражение дало нам возможность вывести диссипационно-флуктуационные соотношения для кинетических коэффициентов, из которых в свою очередь мы получили соотношения взаимности.

Чтобы получить явные выражения для кинетических коэффициентов, исходя из диссипационно-флуктуационных соотношений, необходимо развить методы вычисления временных корреляционных функций. Были сделаны попытки провести такие вычисления на основе метода разложения по группам частиц, хотя ни в одной работе еще не удалось добиться окончательных результатов. Разложения такого типа в квантовомеханическом случае будут рассмотрены в лекциях проф. Монролла.

ЛИТЕРАТУРА

- 1*. Irving J. H., Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., 18, 817 (1950).
- 2*. Irving J. H., Zwanzig R. W., Journ. Chem. Phys., 19, 1173 (1957).
- 3*. Eizenschitz R., Phys. Rev., 99, 1059 (1955).
- 4*. Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике, М. — Л., 1946.
- 5*. Born M., Green H. S., A General Kinetic Theory of Liquids, London, 1949.
- 6*. Зубарев Д. Н., ДАН СССР, 140, № 1, 92 (1961).
- 7*. McLennan J., Phys. Fluids, 4, 1319 (1961).
- 8* Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., 14, 180 (1946); 15, 72 (1947).
- 9* Bearman R. T., Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., 28, 136 (1958).

О статистической механике процессов переноса

Е. МОНТРОЛЛ *

Введение

Настоящая сессия летней школы происходит ровно через 100 лет после возникновения теории процессов переноса. Уместно поэтому посвятить этому вопросу специальный курс лекций.

Первая работа по теории процессов переноса была опубликована Р. Клаузиусом [1] в 1859 г. В этой работе впервые было введено понятие длины свободного пробега и проведено вычисление коэффициентов вязкости, диффузии и теплопроводности для газа малой плотности, состоящего из твердых сфер; метод вычисления Клаузиуса приводится теперь во всех учебниках при элементарном изложении вопроса. До недавнего времени эти вычисления, равно как и все иные рассмотрения необратимых процессов, были основаны на некоторой совершенно определенной модели исследуемого вещества.

Период „зрелости“ статистической механики равновесных состояний начался примерно пятьдесят лет назад, когда появились известные работы Гиббса, который получил общие формулы, связывающие макроскопические термодинамические переменные непосредственно с внутренними характеристиками молекулярных компонент изучаемого вещества и межмолекулярными силами. Хотя еще многое остается сделать в области развития методов вычисления в теории равновесных состояний, основные принципы этой теории четко формулируются совершенно независимо от какой-либо модели или специальных постулатов относительно свойств конкретной системы.

Теория процессов переноса только на два года моложе теории равновесных состояний (которая берет свое начало от работы Клаузиуса [2], 1857 г.). Однако лишь в последние несколько лет появилась надежда создать общую теорию процессов переноса и неравновесных процессов. Начало создания такой теории было положено Дж. Кирквудом с сотрудниками, Л. ван Ховом, И. Пригожиным с сотрудниками, Р. Кубо, Н. Н. Боголюбовым, М. Гринем, Е. Монтроллом и Дж. Уордом, а также и другими

* E. W. Montroll (Institute for Fluid Dynamics and Applied Mathematics, University of Maryland, College Park, Md.).

авторами, но все работы пока затронули только самую поверхность этой чрезвычайно сложной области исследования.

Одна из причин исключительной сложности исследования неравновесных процессов связана с тем, что в процессе релаксации из неравновесного состояния в равновесное основную роль играют детальные динамические свойства системы с огромным числом степеней свободы. При описании неравновесных систем и систем, в которых происходят процессы переноса, возникает еще больше проблем; следовательно, общая теория должна быть гораздо шире, чем теория равновесных состояний.

Уравнения движения динамической системы являются обратимыми по отношению ко времени и импульсам, тогда как феноменологические уравнения переноса и релаксационных процессов необратимы и в общем случае являются уравнениями первого порядка по времени. Таким образом, с самого начала ясно, что для получения необратимых уравнений из обратимых необходимо исходить из совершенно новых представлений.

Основная концепция, развиваемая мною в настоящих лекциях, состоит в том, что все макроскопические величины, встречающиеся в равновесной термодинамике или теории процессов переноса, могут быть выражены как средние по возможным „траекториям“ при переходе системы из одного состояния в другое. Отдельную „траекторию“ можно отождествить с некоторой функцией в соответствующем пространстве. Процесс подобного усреднения изучается функциональным анализом. Большую часть времени мы потратим на рассмотрение методов выполнения явного и неявного функционального пространственного усреднения или интегрирования в функциональном пространстве. Значительная часть излагаемых исследований была выполнена автором в сотрудничестве с проф. Дж. Уордом.

Концепция усреднения по „траекториям“ была впервые введена в математическую физику Норбертом Винером [3] в его теории броуновского движения. Поскольку интегралы Винера играют важную роль и в статистической механике, мы начнем наши лекции с нескольких замечаний относительно теории броуновского движения и интеграла Винера.

§ 1. Броуновское движение

Теорию броуновского движения можно сформулировать при помощи функции вероятности перехода:

$$P(r_2 t_2; r_1 t_1), \quad t_2 > t_1,$$

которая представляет собой вероятность перехода частицы из положения r_1 в положение r_2 за время $t_2 - t_1$. Эта функция, по

определению, связывает функцию распределения вероятности $p(r_2 t_2)$ броуновской частицы в точке $(r_2 t_2)$ с функцией распределения вероятности в точке $(r_1 t_1)$ (где $t_2 \geq t_1$):

$$p(r_2, t_2) = \int P(r_2 t_2; r_1 t_1) p(r_1 t_1) dr_1. \quad (1.1)$$

Удобно дополнить определение P еще одним условием:

$$P(r_2 t_2; r_1 t_1) \equiv 0, \text{ если } t_2 < t_1. \quad (1.2)$$

Физическая идея о том, что среднее смещение броуновской частицы при $t_2 \rightarrow t_1$ стремится к нулю, выражается соотношением

$$\lim_{t_2 \rightarrow t_1} P(r_2 t_2; r_1 t_1) \rightarrow \delta(r_2 - r_1). \quad (1.3)$$

Как известно, $p(r, t)$ удовлетворяет уравнению диффузии

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \nabla^2 p. \quad (1.4)$$

Если заданы начальная функция распределения $p(r, 0)$ и соответствующие граничные условия, то решение этого уравнения можно записать в виде

$$p(r, t) = \sum_j c_j \exp[-\lambda_j t D] \varphi_j(r), \quad (1.5)$$

где λ_j — собственные значения, а $\varphi_j(r)$ — нормированные собственные функции оператора $-\nabla^2$ при соответствующих граничных условиях:

$$-\nabla^2 \varphi_j = \lambda_j \varphi_j. \quad (1.6 \text{ а})$$

Коэффициенты c_j должны быть выбраны так, чтобы начальное распределение принимало заданную форму.

Пусть $\{\psi_j(r)\}$ — множество собственных функций дифференциального уравнения, сопряженного с уравнением (1.4). Тогда вследствие ортогональности функций ψ и φ находим

$$c_j = \int \psi_j(r) p(r, 0) d^3 r. \quad (1.6 \text{ б})$$

Нетрудно проверить, что

$$P(r_2 t_2; r_1 t_1) = \sum_j \exp[-\lambda_j (t_2 - t_1) D] \varphi_j(r_2) \psi_j(r_1), \quad t_2 \geq t_1, \quad (1.7)$$

так как, подставляя в (1.1) выражение (1.5) при $t = t_1$ и $r = r_1$ и выражение (1.7) и выполняя интегрирование с использованием условий ортогональности φ и ψ , мы вновь получим формулу (1.5), но только для $t = t_2$ и $r = r_2$, т. е. найдем $p(r_2 t_2)$, что и требовалось. Заметим, что при $t_2 \rightarrow t_1$ формула (1.7) переходит

в $\delta(r_2 - r_1)$. В общем случае для всех t_1 и t_2 имеем выражение $P(r_2 t_2; r_1 t_1) = H(t_2 - t_1) \sum_j \exp[-\lambda_j(t_2 - t_1) D] \varphi_j(r_2) \psi_j(r_1)$, (1.8)

где $H(t)$ — ступенчатая функция Хевисайда

$$H(t) = \begin{cases} 1 & \text{при } t \geq 0, \\ 0 & \text{при } t < 0. \end{cases} \quad (1.9 \text{ а})$$

Производная $H(t)$ есть δ -функция Дирака

$$\frac{dH(t)}{dt} = \delta(t). \quad (1.9 \text{ б})$$

Дифференцирование (1.8) по t_2 дает

$$\frac{\partial P}{\partial t_2} = \delta(t_2 - t_1) \sum_j \exp[-\lambda_j(t_2 - t_1) D] \varphi_j(r_2) \psi_j(r_1) - D \sum_j \lambda_j P, \quad (1.10)$$

в то время как с учетом (1.6 а)

$$\nabla_2^2 P = H(t_2 - t_1) \sum_j \exp[-\lambda_j(t_2 - t_1) D] \psi_j(r_1) \nabla_2^2 \varphi_j(r_2) = -\lambda_j P.$$

Таким образом, уравнение (1.10) эквивалентно уравнению

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t_2} - D \nabla_2^2 \right\} P(r_2 t_2; r_1 t_1) = \delta(t_2 - t_1) \delta(r_2 - r_1), \quad (1.11)$$

поскольку

$$\delta(r_2 - r_1) = \sum_j \psi_j(r_1) \varphi_j(r_2).$$

Из уравнения (1.7) следует, что P есть решение уравнения диффузии с „точечным источником“, или функция Грина, т. е. решение (1.4), которое соответствует δ -образному начальному распределению частиц в точке r_1 при $t = t_1$.

Для неограниченной системы нетрудно найти явное выражение для P . Граничное условие при этом имеет вид

$$P(r_2 t_2; r_1 t_1) \rightarrow 0 \quad \text{при } |r_2| \rightarrow \infty. \quad (1.12)$$

Пусть

$$P(r_2 t_2; r_1 t_1) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \dots \int d^3 p_1 d^3 p_2 \Pi(p_2 t_2; p_1 t_1) \exp[i(p_1 \cdot r_1 + p_2 \cdot r_2)]; \quad (1.13)$$

подставляя это выражение в (1.11), находим

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(2\pi)^3} \int \int \left(\frac{\partial}{\partial t_2} + D p_2^2 \right) \Pi(p_2 t_2; p_1 t_1) \exp[i(p_1 \cdot r_1 + p_2 \cdot r_2)] d^3 p_1 d^3 p_2 = \\ & = \frac{\delta(t_2 - t_1)}{(2\pi)^3} \int \int \delta(p_2 - p_1) \exp[i(p_1 \cdot r_1 + p_2 \cdot r_2)] d^3 p_1 d^3 p_2, \end{aligned} \quad (1.14)$$

где мы использовали следующее представление δ -функции:

$$\delta(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp[ip \cdot r] d^3p. \quad (1.15)$$

Уравнение (1.14) эквивалентно уравнению

$$\left(\frac{\partial}{\partial t_2} + D p_2^2 \right) \Pi = \delta(t_2 - t_1) \delta(p_2 - p_1),$$

решением которого, как нетрудно проверить, является

$$\Pi(p_2 t_2; p_1 t_1) = H(t_2 - t_1) \delta(p_2 - p_1) \exp[-p_2^2(t_2 - t_1)D]. \quad (1.16)$$

Осуществляя фурье-преобразование этой функции в соответствии с (1.13), получаем искомую вероятность перехода

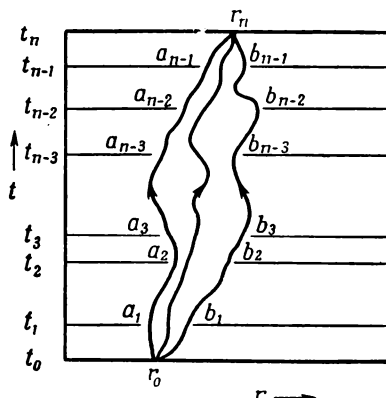
$$P(r_2 t_2; r_1 t_1) = \frac{H(t_2 - t_1)}{[4\pi D(t_2 - t_1)]^{3/2}} \exp\left[-\frac{(r_2 - r_1)^2}{4D(t_2 - t_1)}\right]. \quad (1.17)$$

Эта функция удовлетворяет „уравнению Чепмена — Колмогорова“ (которое впервые было получено Смолуховским):

$$P(r_2 t_2; r_1 t_1) = \int P(r_2 t_2; r_3 t_3) P(r_3 t_3; r_1 t_1) d^3 r_3. \quad (1.18)$$

§ 2. Интегралы Винера

Зная вероятность перехода (1.17), можно найти вероятность того, что броуновская частица имеет траекторию, относящуюся к определенному классу. В качестве примера рассмотрим вероятность того, что частица пройдет через серию „ворот“ (фиг. 1).



Фиг. 1.

согласно условию

$$a_j < r_j(t_j) < b_j, \quad j = 1, 2, \dots, n-1. \quad (2.1)$$

Неравенства означают здесь, что каждая компонента $r_j(t)$ лежит между соответствующими компонентами a_j и b_j , причем компоненты a_j и b_j имеют конечное значение. При этом предполагается, что траектория частицы исходит из точки $r_0(t_0) = r_0$ в момент времени t_0 и заканчивается в точке $r_n(t_n) = r_n$ в момент времени t_n .

Искомая вероятность выражается формулой

$$\frac{1}{(4D\pi)^{3n/2} \prod_{j=1}^n (t_j - t_{j-1})^{3/2}} \times \\ \times \int_{a_1}^{b_1} \dots \int_{a_{n-1}}^{b_{n-1}} \exp \left[- \sum_{j=1}^n \frac{(r_j - r_{j-1})^2}{4D(t_j - t_{j-1})} \right] d^3r_1 \dots d^3r_{n-1}. \quad (2.2)$$

Эту вероятность часто называют мерой Винера [3] для требуемого класса траекторий.

Среднее значение функционала от траектории броуновской частицы, которая исходит из точки (r_0, t_0) и кончается в точке (r', t') , можно получить при помощи выражения (2.2). Разобьем интервал $(t' - t_0)$ на n равных частей, каждая из которых имеет длину $(t' - t_0)/n$, и положим $r' \equiv r_n$ и $t' \equiv t_n$. Тогда функционал $F\{r(t)\}$ от траектории $r(t)$ является предельным значением множества функций $(n+1)$ точек r_0, r_1, \dots, r_n :

$$F(r_0, r_1, \dots, r_n), \quad n = 1, 2, \dots, \quad (2.3)$$

причем

$$r_j = r \left(\frac{j(t' - t_0)}{n} \right). \quad (2.4)$$

Таким образом, среднее $F\{r(t)\}$ по всем броуновским траекториям представляется формулой

$$\int F\{r(t)\} d_w r = \\ = \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ \frac{n}{4D\pi(t' - t_0)} \right\}^{3n/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int F(r_0, r_1, \dots, r_n) \times \\ \times \exp \left[- \frac{n}{4D(t' - t_0)} \sum_1^n (r_j - r_{j-1})^2 \right] d^3r_1 \dots d^3r_{n-1}. \quad (2.5)$$

Этот интеграл в функциональном пространстве называется интегралом Винера [3] от функционала $F\{r(t)\}$.

Для удобства мы выбрали временные интервалы одинаковыми. Но, как и в случае интегралов Римана и Лебега, для широкого класса функционалов величина интеграла не зависит от способа разбиения полной области интегрирования, если только при $n \rightarrow \infty$ каждый подынтервал стремится к нулю, а число подынтервалов становится бесконечным. В дальнейшем нижний предел интегрирования c означает, что интеграл берется по классу c , т. е. непрерывных функций, которые связывают точки (r_0, t_0) и (r', t') . Элемент объема $d_w r$ означает меру Винера для функции $r(t)$.

В статистической механике большое значение имеет интеграл Винера от следующего функционала:

$$F\{r(t)\} = \exp \left[-\alpha \int_{t_0}^{t'} U[r(t)] dt \right], \quad (2.6)$$

где в каждый момент времени U зависит только от r . Интеграл Винера от этого функционала есть [4, 5]:

$$K(r't'; r_0 t_0) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ \frac{n}{D\pi(t' - t_0)} \right\}^{3n/2} \times \\ \times \int \dots \int d^3 r_1 \dots d^3 r_{n-1} \prod_{j=1}^n \exp \left[-\alpha U(r_j) \left(\frac{t' - t_0}{n} \right) - \frac{n(r_j - r_{j-1})^2}{4D(t' - t_0)} \right]. \quad (2.7)$$

Этот интеграл Винера является пределом n -мерного интеграла от произведения n инфинитезимальных ядер, или пропагаторов, которые при $\tau \equiv (t' - t_0)/n \rightarrow 0$ асимптотически выражаются формулой

$$K(r, t + \tau; r', t) \sim \frac{1}{8(D\pi\tau)^{3/2}} \exp \left[-\alpha U(r)\tau - \frac{(r - r')^2}{4D\tau} \right]. \quad (2.8)$$

Если интерпретировать K как обобщение простой вероятности перехода $P(r, t + \tau; r', t)$ при броуновском движении, то можно ожидать, что K удовлетворяет дифференциальному уравнению, которое в свою очередь является обобщением уравнения (1.11).

Предположим, что мы имеем некоторую функцию $\Phi(r, t)$, обладающую тем свойством, что

$$\Phi(r, t'') = \int K(r, t''; r', t') \Phi(r', t') d^3 r. \quad (2.9)$$

Тогда, как нетрудно видеть, функция $\Phi(r, t)$ связана с K аналогично тому, как связаны между собой функция распределения вероятности $p(r, t)$ и вероятность перехода P [см. (1.1)].

Действуя инфинитезимальным интегральным оператором (2.8) на $\Phi(r', t)$, получаем

$$\Phi(r, t + \tau) = \frac{1}{8(D\pi\tau)^{3/2}} \int \exp\left[-\alpha\tau U(r) - \frac{(r-r')^2}{4D\tau}\right] \Phi(r', t) dr'. \quad (2.10)$$

Очевидно, что при $\tau \rightarrow 0$ существенный вклад в величину интеграла дадут только те значения r' , которые близки к r . Поэтому положим $r' = r + \zeta$, так что

$$\begin{aligned} \Phi(r', t) = & \Phi(r, t) + (\zeta \cdot \text{grad}) \Phi + \\ & + \frac{1}{2} \left[\zeta^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \xi^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \eta^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + 2\zeta\xi \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + \right. \\ & \left. + 2\zeta\eta \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} + 2\xi\eta \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right] \Phi(r, t) + \dots \quad (2.11) \end{aligned}$$

Таким образом, если мы положим $u = 1/2\zeta(D\tau)^{-1/2}$, подставим (2.11) в (2.10), а затем разложим все члены по степеням τ , то будем иметь [поскольку $d^3\zeta = 8(\tau D)^{3/2} d^3u$]

$$\begin{aligned} \Phi(r, t) + \tau \frac{\partial \Phi(r, t)}{\partial t} = & \left(\frac{1}{\pi}\right)^{3/2} \left\{ \Phi(r, t) [1 - \tau\alpha U(r)] \int \exp[-u^2] d^3u + \right. \\ & \left. + 2D\tau \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \int u_x^2 \exp[-u^2] d^3u + \dots \right] + O(\tau^2) \right\}. \quad (2.12) \end{aligned}$$

Так как

$$\int \exp[-u^2] d^3u = \pi^{3/2} \quad \text{и} \quad \int u_x^2 \exp[-u^2] d^3u = \frac{\pi^{3/2}}{2},$$

находим, что Φ удовлетворяет [4–6] дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = D\nabla^2 \Phi - \alpha U(r) \Phi. \quad (2.13)$$

Как и в случае уравнения диффузии, можно написать

$$\Phi(r, t) = \sum c_j \exp[-E_j t] \varphi_j(r), \quad (2.14)$$

где теперь φ_j удовлетворяют уравнению

$$D\nabla^2 \varphi_j - \alpha U(r) \varphi_j = -E_j \varphi_j. \quad (2.15)$$

Рассуждая таким же образом, как и при выводе (1.7), находим, что конечный пропагатор K дается выражением

$$K(r_2 t_2; r_1 t_1) = \sum \exp[-E_j(t_2 - t_1)] \varphi_j(r_2) \varphi_j(r_1), \quad (2.16)$$

где φ_j есть j -я собственная функция уравнения, сопряженного с (2.13).

Следовательно, вычисление интеграла Винера (2.5) эквивалентно решению дифференциального уравнения (2.13), или, скорее, уравнения, являющегося обобщением (1.11):

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t_2} - D \nabla_2^2 + \alpha U(r) \right\} K(r_2 t_2; r_1 t_1) = \delta(t_2 - t_1) \delta(r_2 - r_1). \quad (2.17)$$

§ 3. Статистическая сумма как интеграл Винера

Термодинамические свойства системы частиц можно получить, если известна статистическая сумма

$$Z = \text{Sp} \exp [-\beta H] = \sum_j \exp [-\beta E_j] = \int \sum \exp [-\beta E_j] \varphi_j^*(r) \varphi_j(r) dr, \quad (3.1)$$

где H — гамильтониан интересующей нас системы; $\{E_j\}$ — множество уровней энергии, соответствующее этому гамильтониану; $\{\varphi_j\}$ — полный набор ортогональных волновых функций H и $\beta = 1/kT$. Функции φ и E связаны между собой уравнением Шредингера

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_j - U(r) \varphi_j = -E_j \varphi_j, \quad (3.2)$$

где $U(r)$ — функция потенциальной энергии системы частиц. Это уравнение совпадает с (2.15), если положить $\alpha = 1$ и

$$D = \frac{\hbar^2}{2m}; \quad (3.3)$$

тогда

$$Z = \int_V K(r\beta; r0) dr, \quad (3.4)$$

где K дается выражением (2.16), но только с заменой времени величиной $\beta = 1/kT$. Следовательно, статистическая сумма есть не что иное, как интеграл Винера вида (2.7), взятый по всем траекториям, исходящим из некоторой точки и оканчивающимся в той же точке спустя время β .

Функция K является решением типа функции Грина уравнения Блоха [уравнения (2.17) с соответственным образом выбранными параметрами]:

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial \beta_2} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + U(r) \right\} K(r_2 \beta_2; r_1 \beta_1) = \delta(\beta_2 - \beta_1) \delta(r_2 - r_1). \quad (3.5)$$

Предположим теперь, что K_0 — пропагатор (функция распространения) для свободных частиц [т. е. при $U(r) \equiv 0$]; тогда K_0 удовлетворяет уравнению диффузии

$$\left(\frac{\partial}{\partial \beta_2} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 \right) K_0(r_2 \beta_2; r_1 \beta_1) = \delta(\beta_2 - \beta_1) \delta(r_2 - r_1). \quad (3.6)$$

Поэтому, если положить

$$K(r_2\beta_2; r_1\beta_1) = K_0(r_2\beta_2; r_1\beta_1) + K_I(r_2\beta_2; r_1\beta_1) \equiv K(2, 1), \quad (3.7)$$

то нетрудно видеть, что K_I удовлетворяет уравнению

$$K_I(2, 1) = - \int_V \int_{\beta_1}^{\beta_2} K_0(2, 3) U(3) K(3, 1) dr_3 d\beta_3, \quad (3.8)$$

так что

$$K(2, 1) = K_0(2, 1) - \int_V \int_{\beta_1}^{\beta_2} K_0(2, 3) U(3) K(3, 1) dr_3 d\beta_3. \quad (3.9)$$

Из уравнения (1.17) находим, что пропагатор для свободных частиц выражается формулой [8—10]:

$$K_0(2, 1) = \frac{H(\beta_2 - \beta_1)}{[(2\pi\hbar^2/m)(\beta_2 - \beta_1)]^{3/2}} \exp \left[- \frac{(r_2 - r_1)^2}{(2\hbar^2/m)(\beta_2 - \beta_1)} \right]. \quad (3.10)$$

Поскольку известно, что в общем случае нельзя найти решений уравнения Блоха в замкнутой форме, нам придется воспользоваться приближенным методом решения некоторых интересующих нас проблем. Решение уравнения (3.9) методом итераций непосредственно связано с обычной теорией возмущений.

В системе взаимодействующих частиц U зависит только от взаимного расстояния между частицами

$$U = \sum U(r^j - r^k) \quad (3.11)$$

и K представляет собой $3N$ -мерный пропагатор. Статистическая сумма в форме интеграла Винера есть [6—8, 11]

$$Z = \int_c \dots \int_c \exp \left[- \frac{1}{2} \sum_{ij}^N U \{ r^i(\beta) - r^j(\beta) \} \right] d_w r' \dots d_w r^N, \quad (3.12)$$

причем класс c непрерывных траекторий характеризуется тем, что эти траектории начинаются и заканчиваются в одних и тех же точках.

Чтобы не слишком увлекаться исследованием статистической суммы, вспомним, что основным интересующим нас вопросом являются все-таки неравновесные процессы. Поэтому мы должны сочетать идеи, развитые для случая статистического равновесия, с динамическим рассмотрением проблемы. Поскольку динамика есть по сути дела не что иное, как разумное применение оператора $\exp[-iHt/\hbar]$, мы видим, что при замене β на it/\hbar в вышеприведенных формулах мы должны получить ряд интересных динамических идей и выводов; это действительно имеет место, если использовать известную фейнмановскую формулировку квантовой механики [12].

§ 4. Интегралы Фейнмана и квантовая механика

Не зная интегралов Винера, Фейнман [12] независимо развил чрезвычайно сходный предельный процесс, который можно использовать в качестве основы для формулировки квантовой механики.

Заменим в уравнении (2.13) t на it/\hbar , α на 1 и D на $\hbar^2/2m$; тогда уравнение (2.13) превращается в уравнение Шредингера

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi - U(r) \psi \quad (4.1)$$

(где мы заменили также Φ на ψ). При помощи использованного выше метода нетрудно показать, что пропагатор, или амплитуда перехода K , которая обладает свойством

$$\psi(r_2 t_2) = \int K(r_2 t_2; r_1 t_1) \psi(r_1 t_1) d^3 r_1, \quad (4.2)$$

является решением типа функции Грина уравнения Шредингера

$$\left\{ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t_2} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + U(r_2) \right\} K(r_2 t_2; r_1 t_1) = \frac{\hbar}{i} \delta(t_2 - t_1) \delta(r_2 - r_1). \quad (4.3)$$

Функция K , по предположению, исчезает, когда $t_2 < t_1$. Она также удовлетворяет (см. [13]) интегральному уравнению, аналогичному (3.9):

$$K(2, 1) = K_0(2, 1) - \frac{i}{\hbar} \int_V \int_{t_1}^{t_2} K_0(2, 3) U(3) K(3, 1) d^3 r_3 dt_3 \quad (4.4)$$

и выражается через собственные функции (3.2) при помощи формулы

$$K(2, 1) = \sum_j \exp \left[-i(t_2 - t_1) \frac{E_j}{\hbar} \right] \varphi_j^*(r_1) \varphi_j(r_2). \quad (4.5)$$

Инфинитезимальный пропагатор [аналогичный (2.8)] имеет вид

$$\begin{aligned} K(r, t + \tau; r', t') &\sim \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \tau} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{i\tau}{\hbar} U(r) + \frac{im}{2\tau \hbar} (r - r')^2 \right] = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \tau} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{i\tau}{\hbar} \int_{t'}^{t+\tau} L(t) dt \right] = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \tau} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{i\tau}{\hbar} S(\tau) \right]; \end{aligned} \quad (4.6)$$

причем здесь $S(\tau)$ — интеграл действия, а $L = T - U = (1/2m) p^2 - U$ — лагранжиан нашей частицы. Мы использовали то обстоятельство, что при $\tau \rightarrow 0$ импульс частицы есть $p = m(r - r')/\tau$.

Пропэгатор с конечным интервалом определяется в этом случае выражением [ср. (2.7) и (2.8)] [12, 5, 6]:

$$K(r', t'; r_0, t_0) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ \frac{mn}{2\pi i \hbar (t' - t_0)} \right\}^{3n/2} \int \dots \int d^3 r_1 \dots d^3 r_{n-1} \times \\ \times \prod \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left\{ U(r_j) \frac{(t' - t_0)}{n} - \frac{n(r_j - r_{j-1})^2 m}{2(t' - t_0)} \right\} \right], \quad (4.7)$$

которое имеет ту же структуру, что и (2.7). Поскольку

$$\int_{t_0}^{t_1} L(t) dt + \int_{t_1}^{t_2} L(t) dt + \dots + \int_{t_{n-1}}^{t'} L(t) dt = \int_{t_0}^{t'} L(t) dt = S(t' - t_0),$$

Фейнман применяет следующее выражение для K :

$$K(r', t'; r_0, t_0) = \int \exp \left[i \frac{S}{\hbar} \right] d(\text{путь}),$$

которое надо интерпретировать как среднее от $\exp[iS/\hbar]$ по всем классическим траекториям частицы с массой m , переходящей из $r_0 t_0$ в $r' t'$ за время $(t' - t_0)$.

Алгоритмы для вычисления интегралов Фейнмана в сущности совпадают с теми, которые применялись при вычислении интегралов Винера и наоборот. Только некоторые из интегралов Винера и Фейнмана могут быть вычислены в замкнутой форме, причем важным классом таких интегралов являются экспоненциальные функции от интегралов от сумм линейных и квадратичных функций траекторий [4, 5, 14—16]. Поэтому в дальнейшем мы часто будем использовать алгоритм, связанный с вычислением итерационного решения [13] интегральных уравнений (3.9) и (4.4).

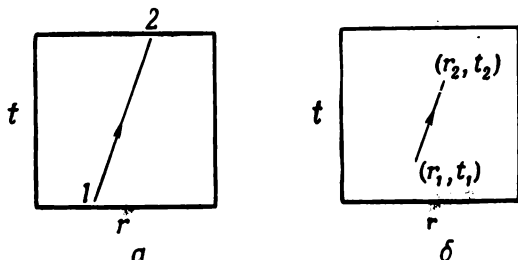
Итерационное решение уравнения (4.4)

$$K(2, 1) = K_0(2, 1) - \frac{i}{\hbar} \int_V \int_{t_1}^{t_2} K_0(2, 3) H_I(3) K_0(3, 1) d^3 r_3 dt_3 + \\ + \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_V \int_{t_1}^{t_2} \int_V \int_{t_1}^{t_3} K_0(2, 3) H_I(3) K_0(3, 4) H_I(4) K_0(4, 1) \times \\ \times d^3 r_4 dt_4 d^3 r_3 dt_3 + \dots \quad (4.8)$$

эквивалентно разложению волновой функции $\psi(r_2 t_2)$ в ряд теории возмущений, так как, если гамильтониан H пропорционален малому параметру λ , то подстановка (4.8) в (4.2) дает выражение ψ в виде ряда по степеням λ .

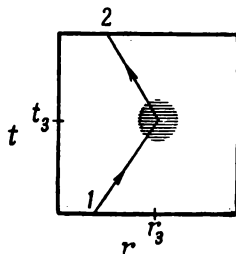
§ 5. Диаграммы Фейнмана

Фейнман [13] развил чрезвычайно наглядный графический метод интерпретации различных членов в разложении типа (4.8) в теории возмущений. Траектория свободной частицы представляется „прямой линией“ в пространстве (r, t) (фиг. 2, а). Линия, начинающаяся в точке (r_1, t_1) и заканчивающаяся в точке (r_2, t_2) ,

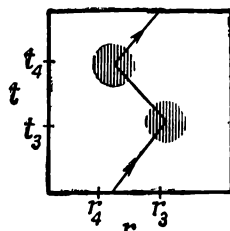


Фиг. 2.

соответствует частице, которая порождается в точке (r_1, t_1) и поглощается в точке (r_2, t_2) (фиг. 2, б). В отсутствие взаимодействия энергия и импульс частицы остаются неизменными. Прямолинейная траектория на фиг. 2, а является также представлением



Фиг. 3.



Фиг. 4.

пропэгатора свободной частицы $K_0(1, 2)$. Если частица рассеивается один раз на потенциале U , который включается на бесконечно малый интервал времени dt_3 в точке (r_3, t_3) , то траектория частицы искривляется (фиг. 3). Второй член разложения в ряд (4.8) теории возмущений есть сумма по всем временам, в течение которых может произойти одиночное рассеяние. Множитель $K_0(3, 1)$ изображается прямой линией, переводящей частицу из 1 в 3. Множитель $H_1(3)$, учитывающий взаимодействие, вызывает искривление траектории, а множитель $K_0(2, 3)$ вновь изображается прямой

линией, идущей из 3 в 2. Диаграмма на фиг. 4 соответствует третьему члену в уравнении (4.8); это член с двумя взаимодействиями.

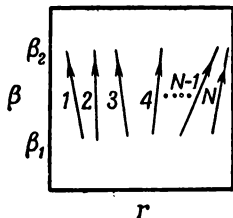
Разложение теории возмущений есть сумма по всем траекториям в том же смысле, что и интеграл в функциональном пространстве. Пропагатор представляет собой сумму по вкладам членов без взаимодействия, с одним взаимодействием, двумя взаимодействиями и т. д.

§ 6. Многочастичные диаграммы и статистическая сумма

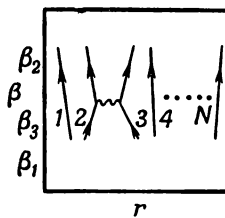
Все полученные выше результаты нетрудно обобщить на случай системы из N взаимодействующих частиц. Пропагатор K_0 свободных частиц для системы из N независимых частиц является произведением N одночастичных пропагаторов. Из уравнения Блоха получаем

$$K_0(\beta_2 r_2; \beta_1 r_1) = \\ = H(\beta_2 - \beta_1) \left\{ \frac{2\pi\hbar^2}{m} (\beta_2 - \beta_1) \right\}^{-3N/2} \exp \left[- \sum_{i=1}^N \frac{(r_2^i - r_1^i)^2 m}{2\hbar^2 (\beta_2 - \beta_1)} \right], \quad (6.1)$$

где все r без верхнего индекса суть векторы с $3N$ компонентами, по три для вектора положения каждой частицы. Вектор r_2^j определяет положение j -й частицы при $\beta = \beta_2$.



Фиг. 5.



Фиг. 6.

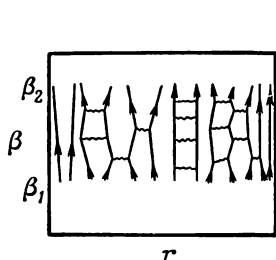
Итерационное решение уравнения Блоха для N частиц есть

$$K(2, 1) = K_0(2, 1) - \int_V \int_{\beta_1}^{\beta_2} K_0(2, 3) U(3) K_0(3, 1) dr_3 d\beta_3 + \dots, \quad (6.2)$$

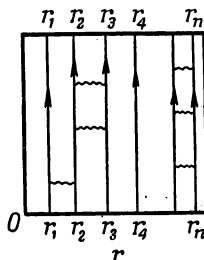
где мы приняли, что потенциал взаимодействия является суммой парных потенциалов

$$U = \sum U(r^i - r^j). \quad (6.3)$$

Диаграмма, соответствующая случаю N свободных частиц [т. е. для $K_0(2, 1)$ в уравнении (6.1)], представлена на фиг. 5. Типичный член первого порядка теории возмущений изображается диаграммой на фиг. 6. Здесь взаимодействие $U(r_3^2 - r_3^3)$ изображено



Фиг. 7.



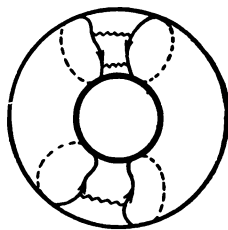
Фиг. 8.

волнистой линией. Заметим, что взаимодействие является изотермическим (в нерелятивистской динамике взаимодействия мгновенны, т. е. запаздывание отсутствует); это означает, что точки, в которых происходит взаимодействие частиц 2 и 3, берутся при одной и той же температуре $T = 1/k\beta_3$.

Наконец, мы приводим диаграмму, описывающую член четырнадцатого порядка теории возмущений для системы из 13 частиц. Назовем любой набор частиц, связанных линиями взаимодействия, группой частиц. Таким образом, на фиг. 7 представлены три группы из одной частицы, одна группа из двух частиц и две



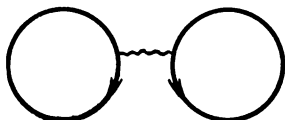
Фиг. 9.



Фиг. 10.

группы из четырех частиц. Очевидно, что существует взаимно однозначное соответствие между каждым членом разложения теории возмущений и диаграммой, включающей N частиц. Статистическая сумма системы N взаимодействующих частиц есть сумма интегралов, представляемых диаграммами типа фиг. 8. Все частицы порождаются при $\beta = 0$ (бесконечно большая температура) и после охлаждения до заданной температуры $T = 1/k\beta$ поглощаются в тех же положениях, в которых они возникли. Поскольку во всем β -пространстве для нас представляет интерес только интервал $(0, \beta)$, все

интересующие нас точки в этом пространстве находятся во взаимно однозначном соответствии с точками на цилиндре с длиной окружности β (фиг. 9). Если наложены периодические граничные условия, то цилиндр может преобразоваться в тор (фиг. 10), длина второй окружности которого равна длине стороны прямоугольного сосуда, содержащего рассматриваемую систему частиц. Статистический интеграл Максвелла — Больцмана



Фиг. 11.

есть сумма по всем способам построения на торе N замкнутых петель при учете всех возможных размещений линий взаимодействия для любого возможного их числа [8, 17].

Для простоты мы иногда будем изображать диаграммы взаимодействия без тора; например, диаграмма, соответствующая двум частицам и одному взаимодействию, представлена на фиг. 11.

Заметим, что если положить $r_1 = r_2 = r$ в (6.2) и подставить (6.2) в (3.4), то статистическая сумма принимает вид

$$Z_N = \int_V K_0(1, 1) d^3N r_1 - \int_V \int_0^\beta K_0(1, 3) U(3) K_0(3, 1) d^3N r_3 d^3N r_1 d\beta_3 + \\ + \int \dots \int K_0(1, 3) U(3) K_0(3, 4) U(4) \times \\ \times K_0(4, 1) d^3N r_3 d^3N r_4 d^3N r_1 d\beta_3 d\beta_4 \dots \quad (6.4)$$

Предположим теперь, что каждое взаимодействие U представлено в форме (6.3), т. е. как сумма парных взаимодействий, причем мы можем изменить порядок суммирования и интегрирования. Получающийся при этом типичный интеграл изображается на диаграмме как система N петель свободных частиц, причем некоторые петли оказываются связанными линиями взаимодействия. После надлежащего учета соответствующих взаимодействий в каждом отдельном члене система из N петель свободных частиц разбивается на подсистемы связанных между собой петель, так что подынтегральное выражение представляет собой произведение ряда независимых множителей, каждый из которых содержит переменные, относящиеся только к частицам связанной подсистемы. При этом интеграл будет равен произведению независимых интегралов по связанным подсистемам петель.

Рассмотрим набор величин b_i , определяемых следующим образом:

$$b_i = \frac{1}{i!} \sum \mathcal{J} \mathcal{N}, \quad (6.5)$$

где \mathcal{J} — интеграл, относящийся к диаграмме связанных состояний, \mathcal{N} — число способов построения такого интеграла, а суммирование распространяется на все диаграммы с l связанными частицами. Действительный вклад различных интегралов мы рассмотрим в дальнейшем.

Существует однозначное соответствие между каждым членом в (6.4) и каждым членом суммы

$$Z_N = \sum_{r_l} \prod_l \frac{(b_l)^{r_l}}{r_l!}, \quad \sum l r_l = N. \quad (6.6)$$

Множитель $N!/r_1!r_2! \dots$ учитывает число способов разбиения системы из N частиц на подсистемы из r_1 одиночных частиц, r_2 пар, r_3 троек и т. д. Формула (6.5) должна содержать также множитель $1/N!$, который сокращается с множителем $N!$. Это происходит потому, что всякое распределение петель типа, представленного на фиг. 10, должно давать только один вклад в функцию распределения, причем вклады от членов, отличающихся лишь перестановкой частиц, не должны складываться (вследствие неразличимости частиц). Множитель $1/l!$ в каждом b_l учитывает число возможных перестановок l частиц отдельной группы. Суммирование в (6.6) распространено на все подсистемы, для которых выполняется условие $\sum l r_l = N$.

§ 7. Статистическая сумма для большого ансамбля Гиббса и квантовая статистика

Статистическая сумма для большого канонического ансамбля систем с заданным гамильтонианом выражается формулой

$$Z_G = \sum_{N=1}^{\infty} z^N Z_N = \sum_{N=1}^{\infty} \left\{ \sum_{r_l} \prod_l \frac{(z^l b_l)^{r_l}}{r_l!} \right\} = \exp \left[\sum_l b_l \cdot z^l \right], \quad (7.1)$$

$$\sum l r_l = N,$$

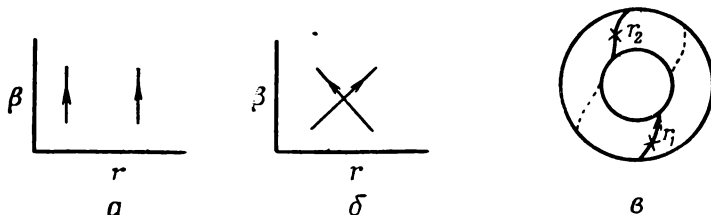
$$\ln Z_G = \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l = \frac{pV}{kT}, \quad (7.2)$$

где активность z , как обычно, должна быть выбрана так, чтобы среднее число частиц

$$\bar{N} = \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \ln z} = \sum l b_l z^l \quad (7.3)$$

равнялось заданному числу частиц в рассматриваемой системе.

Мы видим, что логарифм статистической суммы для большого ансамбля есть сумма по всем возможным *связным* диаграммам,

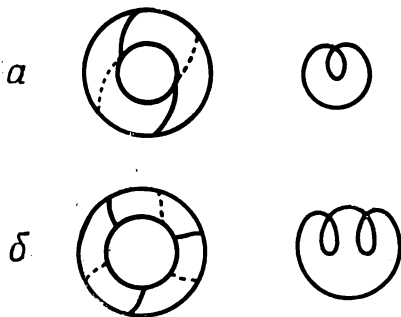


Фиг. 12.

которые могут быть размещены на (r, β) -торе так, чтобы линия, соответствующая каждому одночастичному пропагатору, огибала тор *один раз*.

Наш формализм пока еще не содержит полного квантовомеханического описания принципиальной неразличимости частиц на

основе статистик Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака. Предположим, что мы наблюдаем пару свободных частиц в точке $(r, 0)$, а затем в точке (r, β) . Мы не можем различить случаи, соответствующие фиг. 12, а и б. Однако оба эти случая включаются в класс переходов, когда пара частиц рождается в точке (r_1, β_1) и поглощается в точке (r_2, β_2) . Поэтому следует ожидать, что в разложении статистической суммы появятся члены, соот-



Фиг. 13.

ветствующие диаграмме типа изображенной на фиг. 12, б. Если изобразить диаграмму этого типа на (r, β) -торе, то нетрудно видеть, что мы получим продленную одночастичную линию, которая образует замкнутую траекторию, огибающую поверхность тора 2 раза (фиг. 12, в).

В более общем случае при вычислении статистической суммы для системы N невзаимодействующих неразличимых частиц мы находим, что множество N петель, соответствующих частицам, может быть разбито на подмножества r_1 отдельных петель, r_2 двойных петель, связанных, как на фиг. 13, а, r_3 тройных петель, связанных, как на фиг. 13, б, и т. д. Статистическая сумма со-

держит сумму по всем способам образования N линий, огибающих тор, при отсутствии свободных концов.

Назовем k -тороном множество k петель, которые огибают тор k раз, образуя одну продленную одночастичную линию. Такой торон и является графическим представлением свойства неразличимости частиц. Производя изотермический разрез вдоль тора, мы обнаруживаем наличие k частиц, но, следуя вдоль линии диаграммы по поверхности тора, мы не в состоянии определить, где начинается и где кончается данная петля.

Рассмотрим теперь пропагатор, представляющий пару фермионов, совершающих переход из точки $(r_1\beta_1)$ в точку $(r_2\beta_2)$. Если поменять местами конечные точки $r_2^{(1)}$ и $r_2^{(2)}$, то пропагатор $K(r_2\beta_2; r_1\beta_1)$, являющийся линейной комбинацией волновых функций системы в r_2 , должен изменить знак вследствие антисимметрии волновых функций. Следовательно, замена фиг. 12, а на фиг. 12, б должна сопровождаться переменной знака. В общем случае можно показать, что пропагатор k -торона фермионов содержит множитель $(-1)^{k+1}$. Это становится ясным, если представить пропагатор N свободных фермионов в виде детерминанта N -го порядка [8, 9]:

$$K_0^{(N)}(r_2\beta_2; r_1\beta_1) = \frac{1}{N!} \det_N \{K_0(r_2^{(j)}, \beta_2; r_1^{(k)}, \beta_1)\} \equiv \frac{1}{N!} \det(2, 1). \quad (7.4)$$

Таким образом, t -торон соответствует циклу t -го порядка в разложении детерминанта. Пропагатор системы независимых бозонов представляется в виде соответствующей симметризованной суммы (детерминант, в разложении которого отсутствуют знаки минус).

Пропагатор системы N взаимодействующих частиц, который антисимметричен по отношению к перестановке двух начальных или двух конечных точек, можно представить в форме

$$K^F(2, 1) = \frac{1}{N!} \left[\det(2, 1) - \int_V \int_{\beta_1}^{\beta_2} \det(2, 3) H_I(3) K_0(3, 1) d(3) + \right. \\ \left. + \int \int \int \det(2, 3) H_I(3) K_0(3, 4) H_I(4) K_0(4, 1) d(3) d(4) - \dots \right]. \quad (7.5)$$

Следовательно, статистическая сумма для системы фермионов есть

$$Z_N^F = \frac{1}{N!} \left[\int \det(1, 1) d(1) - \right. \\ \left. - \int \int \det(1, 3) H_I(3) K_0(3, 1) d(3) d(1) + \dots \right]. \quad (7.6)$$

Статистическая сумма для системы бозонов содержит вместо детерминантов симметризованную сумму перестановок.

Как и в случае статистики Максвелла — Больцмана, статистическую сумму можно представить в виде суммы произведений интегралов по группам, или подсистемам частиц. Однако группы могут существовать и при отсутствии прямого взаимодействия. Например, свободный k -торон представляет группу k -частиц, связанных между собой в силу их неразличимости. Уравнение (7.2) справедливо и для случаев систем фермионов или бозонов, если определение включает также диаграммы с торонами различных порядков [9, 17, 28]. На фиг. 14 показаны диаграммы, соответствующие величинам b_l в этом более широком смысле.

Таким образом, логарифм статистической суммы для большого ансамбля выражается как сумма вкладов всех возможных связанных

$$b_1 = \bigcirc$$

$$b_2 = \bigcirc \text{---} \bigcirc + \bigcirc \text{---} \bigcirc + \bigcirc \text{---} \bigcirc + \dots$$

$$b_3 = \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc + \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc + \bigcirc \text{---} \bigcirc \text{---} \bigcirc + \dots$$

Фиг. 14.

диаграмм, которые могут быть построены на (r, β) -торе, причем каждая диаграмма содержит линии, огибающие тор *любое* число раз.

Замкнутый характер наших диаграмм связан с тем обстоятельством, что статистическую сумму (а следовательно, и все термодинамические величины) можно выразить в виде следа оператора. Разложение по групповым интегралам можно проводить как в динамических, так и в термодинамических проблемах. Поэтому мы можем надеяться, что и в теории неравновесных процессов будет разработана схема вычислений, сочетающая термодинамическое разложение по групповым интегралам с динамическим. Поскольку фундаментальным оператором динамики является оператор $\exp[-iHt/\hbar]$, а термодинамики — оператор $\exp[-\beta H]$, мы можем предположить, что необратимый процесс будет описываться оператором типа $\exp[-sH]$, где s — комплексная переменная

$$s = \beta + \frac{it}{\hbar}.$$

При этом диаграммы, соответствующие разложению по групповым интегралам в теории необратимых процессов, должны быть построены в пространстве $(r, \beta + it/\hbar)$. Мы покажем, что дело об-

стоит именно так и найдем групповое разложение для кинетических коэффициентов.

Прежде всего мы должны представить коэффициенты диффузии, вязкости, теплопроводность и электропроводность в виде следов некоторых операторов. Для этого мы используем формализм, развитый Кубо [18, 19], для вычисления реакции системы на внешнюю движущую силу.

§ 8. Линейная реакция системы на внешние движущие силы

Рассмотрим систему взаимодействующих частиц, „внутренний“ гамильтониан которой H включает все взаимодействия между частицами. Пусть $H'(t)$ — часть полного гамильтониана, связанная с внешней движущей силой, так что полный гамильтониан системы и внешней движущей силы равен

$$\mathcal{H} = H + H'(t). \quad (8.1)$$

Обозначим через ρ_0 матрицу плотности [9] нашей системы в отсутствие внешней движущей силы. Тогда

$$[H, \rho_0] = H\rho_0 - \rho_0 H = 0; \quad (8.2)$$

квадратные скобки здесь и в дальнейшем обозначают коммутаторы операторов. При включении движущей силы матрица плотности меняется на величину $\Delta\rho(t)$. Таким образом, полная матрица плотности есть

$$\rho(t) = \rho_0 + \Delta\rho, \quad \text{причем} \quad \rho(-\infty) = \rho_0 \quad (8.3)$$

и

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \rho(t)].$$

Это дифференциальное уравнение эквивалентно интегральному уравнению

$$\rho(t) = \rho_0 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \exp\left[-i(t-t')\frac{H}{\hbar}\right] [H', \rho(t')] \exp\left[i(t-t')\frac{H}{\hbar}\right] dt', \quad (8.4)$$

что нетрудно проверить прямым дифференцированием; полученное уравнение можно решить методом итераций.

Обычно мы будем иметь дело с зависящей от времени частью гамильтониана

$$H'(t) = -AF(t), \quad (8.5)$$

где $F(t)$ — скалярная функция времени t , тогда как A представляет собой оператор. Линейное по A решение уравнения (8.4) выражается формулой

$$\Delta\rho(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \exp\left[-i(t-t')\frac{H}{\hbar}\right] [A, \rho_0] \exp\left[i(t-t')\frac{H}{\hbar}\right] F(t') dt'. \quad (8.6)$$

Вычисление коэффициентов переноса связано с определением реакции различных переменных на включение части гамильтониана $H'(t)$, соответствующей внешней движущей силе.

Общая формула для среднего по ансамблю от некоторой динамической переменной B имеет вид

$$\langle B \rangle = \text{Sp } B\rho. \quad (8.7)$$

Тогда, если переменная B такова, что $\langle B \rangle = 0$, когда $H'(t) \equiv 0$, имеем

$$\langle B \rangle = \text{Sp } B\Delta\rho. \quad (8.8)$$

Оператор $G(t + \tau)$, соответствующий некоторой динамической переменной G в момент времени $t + \tau$, связан с оператором для момента времени t , т. е. $G(t)$, известным соотношением

$$G(t + \tau) = \exp\left[i\frac{H\tau}{\hbar}\right] G(t) \exp\left[-\frac{iH\tau}{\hbar}\right] \quad (8.9)$$

[это соответствует эволюции $G(t)$ в отсутствие внешнего поля $H'(t)$]. Кроме того,

$$\dot{G} = \frac{1}{i\hbar} [G, H]. \quad (8.10)$$

Примем, по определению, что

$$B(0) \equiv B \quad (8.11a)$$

и используем сокращенное обозначение

$$B(t) \equiv \exp\left[\frac{iHt}{\hbar}\right] B(0) \exp\left[-\frac{iHt}{\hbar}\right]. \quad (8.11b)$$

Подставляя (8.6) в (8.8) и используя ряд соотношений, полученных выше, мы находим следующее выражение для среднего по

ансамблю величины $\langle B \rangle$:

$$\begin{aligned}\langle B \rangle &= \frac{i}{\hbar} \text{Sp} \int_{-\infty}^t \exp \left[-i(t-t') \frac{H}{\hbar} \right] [A, \rho_0] \exp \left[i(t-t') \frac{H}{\hbar} \right] F(t') B dt' = \\ &= \frac{i}{\hbar} \text{Sp} \int_{-\infty}^t [A, \rho_0] \exp \left[i(t-t') \frac{H}{\hbar} \right] B \exp \left[-i(t-t') \frac{H}{\hbar} \right] F(t') dt' = \\ &= \frac{i}{\hbar} \text{Sp} \int_{-\infty}^t [A, \rho_0] B(t-t') F(t') dt' = \\ &= \frac{i}{\hbar} \text{Sp} \int_0^{\infty} [A, \rho_0] B(\tau) F(t-\tau) d\tau = \quad (8.12a)\end{aligned}$$

$$= -\frac{i}{\hbar} \text{Sp} \int_0^{\infty} A(-\tau) [B, \rho_0] F(t-\tau) d\tau. \quad (8.126)$$

Последнее равенство справедливо при условии, что ρ_0 является функцией только H .

В отсутствие движущей силы наша система характеризуется каноническим распределением

$$\rho_0 = Z^{-1} \exp [-\beta H], \quad (8.13a)$$

где $\beta = 1/kT$, а Z — статистическая сумма

$$Z = \text{Sp} \exp [-\beta H]. \quad (8.136)$$

Применяя теперь тождество Кубо [18, 19] (вывод этого тождества см. в приложении I):

$$\begin{aligned}[A, \exp [-\beta H]] &= \\ &= \frac{i}{\hbar} \exp [-\beta H] \int_0^{\beta} \exp [\lambda H] \dot{A} \exp [-\lambda H] d\lambda = \quad (8.14a)\end{aligned}$$

$$= -\exp [-\beta H] \int_0^{\beta} \exp [\lambda H] [A, H] \exp [-\lambda H] d\lambda, \quad (8.146)$$

мы получаем выражение

$$\langle B \rangle = Z^{-1} \text{Sp} \int_0^{\infty} F(t-\tau) d\tau \int_0^{\beta} \exp [-(\beta-\lambda) H] \dot{A} \exp [-\lambda H] B(\tau) d\lambda = \quad (8.15a)$$

$$= -Z^{-1} \text{Sp} \int_0^{\infty} F(t-\tau) d\tau \int_0^{\beta} \exp [-(\beta-\lambda) H] \dot{B} \exp [-\lambda H] A(-\tau) d\lambda. \quad (8.156)$$

Пусть переменная G определяется соотношением

$$A \equiv G \equiv G(0) \quad (8.16a)$$

и пусть $G(t)$ является сокращенным обозначением для

$$G(t) \equiv \exp\left[\frac{iHt}{\hbar}\right] G(0) \exp\left[-\frac{iHt}{\hbar}\right]; \quad (8.16b)$$

тогда среднее по ансамблю для реакции величины B на возмущение будет

$$\langle B \rangle = Z^{-1} \text{Sp} \int_0^\infty F(t-\tau) d\tau \exp[-\beta H] \int_0^\beta \dot{G}(-i\hbar\lambda) B(\tau) d\lambda. \quad (8.17)$$

Это есть основное соотношение Кубо [18, 19]. Другая эквивалентная форма получается при использовании (8.15б):

$$\langle B \rangle = -Z^{-1} \text{Sp} \int_0^\infty F(t-\tau) d\tau \exp[-\beta H] \int_0^\beta G(-\tau) \dot{B}(-i\hbar\lambda) d\lambda. \quad (8.18)$$

Динамические переменные G и B можно отнести к одному и тому же моменту времени путем введения экспоненциальных факторов [в соответствии с формулой (8.15б)]

$$\begin{aligned} \langle B \rangle = Z^{-1} \int_0^\infty F(t-\tau) d\tau \cdot \text{Sp} \int_0^\beta \exp\left[-\frac{iH\tau}{\hbar}\right] \times \\ \times \dot{G}(\tau) \exp\left[\frac{iH\tau}{\hbar}\right] \exp[-\lambda H] B(\tau) \exp[-(\beta-\lambda)H] d\lambda. \end{aligned} \quad (8.19a)$$

Интересным свойством этой формулы является то, что она не зависит от выбора значения τ в $B(\tau)$ и $G(\tau)$ [конечно, это значение τ не следует путать с другими τ , которые входят в формулу (8.19)]. Это вытекает из того, что

$$G(\tau) = \exp\left[-\frac{iHs}{\hbar}\right] G(s+\tau) \exp\left[\frac{iHs}{\hbar}\right]. \quad (8.19б)$$

Если подставить это выражение в (8.19а) и перенести множитель $\exp[iHs/\hbar]$ налево от $B(\tau)$, а $\exp[-iHs/\hbar]$ — направо от $B(\tau)$ [что вполне законно, так как в (8.19а) мы имеем дело только со следом], то экспоненциальные множители преобразуют $B(\tau)$ в $B(\tau+s)$. Ввиду инвариантности (8.19а) относительно одновременной трансляции аргументов G и B , мы можем выразить операторы G и B в представлении, где диагонален гамильтониан H , используя те же самые импульсные (или пространственные) переменные, которые входят в H .

В конечном счете находим, что среднее величины B по каноническому ансамблю выражается формулами

$$\langle B \rangle = Z^{-1} \int_0^\infty F(t - \tau) d\tau \cdot \text{Sp} \int_0^\beta \exp \left[-\frac{iH\tau}{\hbar} \right] \times \\ \times \dot{G} \exp \left[\frac{iH\tau}{\hbar} \right] \exp [-\lambda H] B \exp [-(\beta - \lambda) H] d\lambda = \quad (8.20a)$$

$$= -Z^{-1} \int_0^\infty F(t - \tau) d\tau \text{Sp} \int_0^\beta \exp \left[-\frac{iH\tau}{\hbar} \right] \times \\ \times G \exp \left[\frac{iH\tau}{\hbar} \right] \exp [-(\beta - \lambda) H] \dot{B} \exp [-\lambda H] d\lambda. \quad (8.20b)$$

Вторая формула следует из (8.18). Из этих уравнений можно сразу же получить различные макроскопические „феноменологические“ уравнения и найти выражения для коэффициентов переноса. Сначала мы выведем выражение для электропроводности, впервые полученное Кубо.

Общий формализм, развитый выше, обсуждался также Фейнманом, но не был им опубликован. Аналогичные идеи были развиты Коном и Латинжером [20], а некоторые следствия уравнения (8.20) исследовались Лэксом [21] и Колленом [22].

§ 9. Электропроводность

Пусть система заряженных частиц подвергается воздействию внешнего электрического поля

$$E(t) = E \exp [(i\omega + \alpha)t],$$

где α — очень малое число, $E(t) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow -\infty$. Тогда зависящий от времени гамильтониан этой движущей силы есть

$$H'(t) = - \sum e_i r_i E(t), \quad (9.1a)$$

так что операторы A и G , входящие в уравнения (8.5) и (8.16a), суть

$$A = \sum e_i r_i, \quad (9.16)$$

$$G \equiv \dot{A} = \sum e_i \dot{r}_i = \sum \frac{e_i p_i}{m_i} \equiv J^{(1)}, \quad (9.2)$$

где суммирование распространяется на все частицы, а $J^{(1)}$ — электрический ток. Функция $F(t)$, входящая в уравнение (8.5), имеет вид

$$F(t) \equiv E(t) = E \exp [(i\omega + \alpha)t]. \quad (9.3)$$

Закон Ома мы получаем сразу же, полагая величину B (8.17) равной электрическому току, возникающему под действием приложенного внешнего поля; тогда

$$\langle J^{(1)} \rangle = E(t) \sigma(\omega), \quad (9.4a)$$

где

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) = Z^{-1} \text{Sp} \int_0^\infty \exp[-(i\omega + \alpha)t] d\tau \int_0^\beta \exp[-\beta H] J^{(1)}(-i\hbar\lambda) \times \\ \times J^{(1)}(\tau) d\lambda = Z^{-1} \text{Sp} \int_0^\infty \exp[-(i\omega + \alpha)t] d\tau \int_0^\beta \exp[-i\tau H] \times \\ \times J^{(1)} \exp[i\tau H] \exp[-\lambda H] J^{(1)} \exp[-(\beta - \lambda)H] d\lambda. \end{aligned} \quad (9.4b)$$

Очевидно, что (9.4a) выражает закон Ома, если интерпретировать $\sigma(\omega)$ как электропроводность. Оператор электрического тока $J^{(1)}$ дается формулой (9.2). Компоненты тензора электропроводности имеют вид

$$\sigma_{\mu\nu} = Z^{-1} \text{Sp} \int_0^\infty \exp[-(i\omega + \alpha)\tau] d\tau \int_0^\beta \exp[-\beta H] J_\mu^{(1)}(-i\hbar\lambda) J_\nu^{(1)}(\tau) d\lambda. \quad (9.5a)$$

Эта формула впервые была опубликована Кубо [18, 19]. Мы интересуемся значением этого интеграла в пределе, когда $\alpha \rightarrow 0$. Заметим, что (9.5a) представляет собой также и уравнение для диэлектрической проницаемости, так как, согласно теории Максвелла,

$$\epsilon = -\frac{1}{\omega} \text{Im} \sigma. \quad (9.5b)$$

§ 10. Коэффициент диффузии

Если система свободных частиц находится в постоянном гравитационном поле или поле центробежных сил, то эти частицы подвергаются постоянному ускорению. Если же частицы взаимодействуют между собой, то только центр масс системы испытывает постоянное ускорение, тогда как отдельные частицы участвуют в не зависящем от времени потоке массы относительно центра масс.

В двухкомпонентной системе стационарный поток массы (на единицу поперечного сечения) частиц сорта 1 равен

$$j_1 = -D \text{grad } w_1 - D\beta w_1 \text{ grad } U, \quad (10.1a)$$

где U — потенциал силового поля, w_1 — плотность частиц сорта 1, а D — коэффициент диффузии. Поскольку полный поток массы относительно центра масс должен быть равен нулю, имеем

$$j_2 = -D \operatorname{grad} w_2 + D\beta w_1 \operatorname{grad} U, \quad (10.16)$$

так что $j_1 + j_2 = 0$ (ибо $w_1 + w_2 = \text{const}$).

Заметим, что в однородной системе $\operatorname{grad} w_k = 0$, так что в постоянном гравитационном или центробежном поле

$$U = -z\Omega \quad (10.2)$$

в направлении оси z возникает равномерный поток (относительно центра масс) частиц сорта 1 с подвижностью $D\beta$

$$j_1 = D\beta w_1 \Omega. \quad (10.3)$$

Имея в виду описанную феноменологическую картину, представим себе большую систему без верхних и нижних границ (т. е. систему, в которой не устанавливается барометрическое распределение плотности). Пусть эта система, состоящая из N_1 частиц сорта 1 и N_2 частиц сорта 2 с массами m_1 и m_2 (причем $N_1 + N_2 = N$), находится в поле сил, гамильтониан которого есть

$$H' = U = -\sum_i z_i \Omega. \quad (10.4)$$

Переменные A , F и G , входящие в уравнения (8.5) и (8.16а), в данном случае запишутся в виде

$$A = \sum z_i, \quad F = \Omega, \quad (10.5)$$

$$G \equiv \dot{A} = \sum \dot{z}_i = \sum \frac{1}{m_i} p_{z,i} = \quad (10.6)$$

$$= \frac{1}{m_1} \sum_{i=1}^{N_1} p_{z,i} + \frac{1}{m_2} \sum_{j=1}^{N_2} p_{z,j} = J_z^{(2)}. \quad (10.7)$$

Реакция системы представляет собой ток $J_1^{(2)}$

$$J_1^{(2)} = \frac{1}{m_1} \sum_{j=1}^{N_1} p_{z,j}; \quad (10.8)$$

ее можно получить из формулы (8.20), если положить величину B равной $J_1^{(2)}$. Следовательно,

$$m_1 \langle J_1^{(2)} \rangle = m_1 Z^{-1} \Omega \operatorname{Sp} \int_0^\infty dt \int_0^\beta \exp[-\beta H] J_z^{(2)}(-i\lambda\hbar) J_1^{(2)}(\tau) d\lambda. \quad (10.9)$$

Это уравнение совпадает по форме с феноменологическим уравнением (10.3), если положить $\omega_1 = m_1 n_1$ (n_1 — плотность частиц сорта 1) и отождествить коэффициент диффузии с выражением

$$D = \frac{1}{\beta n_1} Z^{-1} \text{Sp} \int_0^\infty d\tau \int_0^\beta \exp[-\beta H] J_z^{(2)}(-i\lambda\hbar) J_1^{(2)}(\tau) d\lambda. \quad (10.10)$$

Коэффициент самодиффузии однокомпонентной системы получается, если предположить, что частицы двух сортов являются изотопами, а затем принять, что число частиц сорта 2 стремится к нулю. Таким образом, $N_2 \rightarrow 0$ и $N_1 \rightarrow N$; при этом

$$D = \frac{1}{\beta n Z} \text{Sp} \int_0^\infty d\tau \int_0^\beta \exp[-\beta H] J_z^{(2)}(-i\lambda\hbar) J_z^{(2)}(\tau) d\lambda = \quad (10.11)$$

$$= \frac{1}{\beta n Z} \text{Sp} \int_0^\infty d\tau \int_0^\beta \exp\left[-\frac{i\tau H}{\hbar}\right] J_z^{(2)} \exp\left[\frac{iH\tau}{\hbar}\right] \exp[-\lambda H] \times \\ \times J_z^{(2)} \exp[-(\beta - \lambda)H] d\lambda. \quad (10.12)$$

Коэффициент диффузии, зависящий от частоты, можно определить, вводя множитель $\exp[-i\omega\tau]$ в подынтегральное выражение (10.12). Хотя возможно экспериментально создать периодические поля центробежных сил, автору неизвестны попытки измерить зависимость коэффициента диффузии от частоты. Уравнение (10.11) было также получено Мори [23] и Накаджимой [24] при исследовании релаксации градиентов концентрации. Сравнивая уравнения (9.5а) и (10.12), мы получаем соотношение Эйнштейна¹⁾

$$\sigma = \beta e^2 n D.$$

§ 11. Коэффициент вязкости

Феноменологическое уравнение, определяющее вязкость, есть уравнение для тензора вязких напряжений в системе, где происходит вязкое течение. Так, если P_{xy} — недиагональный элемент указанного тензора, имеем

$$P_{xy} = -2\mu \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right), \quad (11.1)$$

где μ — коэффициент вязкости, а u_x и u_y — компоненты поля скоростей в x - и y -направлениях.

Мы получим это уравнение, следуя формализму Кубо и используя идею Фейнмана о создании вязкого потока путем изменения

¹⁾ Для идеального газа. — Прим. ред.

размеров сосуда, содержащего систему частиц. Этот вывод несколько сложнее приводившегося выше, но тем не менее вполне последователен.

Рассмотрим жидкость или газ, находящиеся в сосуде в виде прямоугольного параллелепипеда со сторонами длиной Le^a , Le^{-a} и L . Точки X , Y , Z в этом сосуде могут быть отображены в точки куба при помощи преобразования

$$\begin{aligned}x &= e^{-a}X, \\y &= e^aY, \\z &= Z.\end{aligned}\tag{11.2a}$$

Импульс частицы преобразуется согласно соотношениям

$$\begin{aligned}p_x &= e^a P_x, \\p_y &= e^{-a} P_y, \\p_z &= P_z,\end{aligned}\tag{11.26}$$

причем это преобразование является каноническим, так как коммутаторы $[X, P_X] = [x, p_x]$, $[Y, P_Y] = [y, p_y]$, $[Z, P_Z] = [z, p_z]$ остаются неизменными. В результате этих канонических преобразований гамильтониан

$$H = \frac{1}{2m} \sum (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{1}{2} \sum'_{ij} U(R_{ij})\tag{11.3}$$

принимает вид

$$\begin{aligned}H(a) &= \frac{1}{2m} \sum (\exp[-2a] p_x^2 + \exp[2a] p_y^2 + p_z^2) + \\&+ \frac{1}{2} \sum_{ij} U(\exp[a] x_{ij}, \exp[-a] y_{ij}, z_{ij}),\end{aligned}\tag{11.4}$$

где

$$x_{ij} = x_i - x_j \quad \text{и т. д.}$$

В предельном случае очень малых a имеем

$$H(a) = H(0) + a \left\{ \frac{1}{m} \sum (p_y^2 - p_x^2) + \frac{1}{2} \sum_{ij} x_{ij} \frac{\partial U}{\partial x_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_{ij} y_{ij} \frac{\partial U}{\partial y_{ij}} \right\},\tag{11.5}$$

где $H(0)$ — невозмущенный гамильтониан для случая, когда первоначально сосуд имеет форму куба.

Возмущенный гамильтониан допускает дальнейшее упрощение при помощи еще одного канонического преобразования

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{x+y}{\sqrt{2}}, & \eta &= \frac{x-y}{\sqrt{2}}, \\ p_\xi &= \frac{p_x+p_y}{\sqrt{2}}, & p_\eta &= \frac{p_x-p_y}{\sqrt{2}}.\end{aligned}\quad (11.6)$$

Заметим, что

$$\begin{aligned}p_x^2 + p_y^2 &= p_\xi^2 + p_\eta^2, \\ x_{ij}^2 + y_{ij}^2 &= \xi_{ij}^2 + \eta_{ij}^2,\end{aligned}\quad (11.7)$$

так что $H(0)$ при этом преобразовании остается инвариантным.

Поскольку

$$\begin{aligned}x_{ij} \frac{\partial U}{\partial x_{ij}} &= \frac{1}{2} (\xi_{ij} + \eta_{ij}) \left(\frac{\partial U}{\partial \xi_{ij}} + \frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} \right), \\ y_{ij} \frac{\partial U}{\partial y_{ij}} &= \frac{1}{2} (\xi_{ij} - \eta_{ij}) \left(\frac{\partial U}{\partial \xi_{ij}} - \frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} \right),\end{aligned}\quad (11.8)$$

имеем

$$x_{ij} \frac{\partial U}{\partial x_{ij}} - y_{ij} \frac{\partial U}{\partial y_{ij}} = \xi_{ij} \frac{\partial U}{\partial \xi_{ij}} + \eta_{ij} \frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}}. \quad (11.9)$$

Наш гамильтониан преобразуется к виду

$$\mathcal{H}(a) = H(0) - a \left\{ \frac{2}{m} \sum p_{\eta_i} p_{\xi_i} - \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\xi_{ij} \frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} + \eta_{ij} \frac{\partial U}{\partial \xi_{ij}} \right) \right\}. \quad (11.10)$$

Предположим теперь, что размеры исходного сосуда изменяются по закону

$$a = F(t); \quad (11.11a)$$

тогда можно положить $\mathcal{H} = H + H'(t)$, причем

$$H'(t) = -AF(t) \quad (11.11б)$$

и

$$A = \frac{2}{m} \sum p_{\eta_i} p_{\xi_i} - \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\xi_{ij} \frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} + \eta_{ij} \frac{\partial U}{\partial \xi_{ij}} \right). \quad (11.11в)$$

Рассмотрим форму течения, вызванного нашей деформационной операцией. Если размеры a изменяются по закону (11.11а), то X -компонента скорости в исходной координатной системе есть

$$u = XF'(t),$$

а Y -компонента есть

$$v = -YF'(t).$$

Заметим, что при $X = Le^a$

$$u = \frac{dX}{dt} = Le^a \frac{da}{dt} = XF'(t).$$

Течение может быть описано потенциалом скоростей

$$\varphi = \frac{1}{2} (Y^2 - X^2) F'(t),$$

так как при этом

$$u = -\frac{\partial \varphi}{\partial X} = XF'(t) \quad \text{и} \quad v = -\frac{\partial \varphi}{\partial Y} = -YF'(t).$$

Функция тока ψ , удовлетворяющая уравнениям

$$\frac{\partial \varphi}{\partial X} = \frac{\partial \psi}{\partial Y} \quad \text{и} \quad \frac{\partial \varphi}{\partial Y} = -\frac{\partial \psi}{\partial X},$$

есть

$$\psi = -XYF'(t).$$

Функция тока ψ в системе координат (x, y) записывается как

$$\psi = -xyF'(t),$$

а в системе (ξ, η) — как

$$\psi = -\frac{1}{2} (\xi^2 - \eta^2) F'(t). \quad (11.12)$$

Поле скоростей имеет следующие ξ - и η -компоненты:

$$u_\xi = -\frac{\partial \psi}{\partial \eta} = -\eta F'(t), \quad (11.13a)$$

$$u_\eta = \frac{\partial \psi}{\partial \xi} = -\xi F'(t), \quad (11.13b)$$

так что

$$\frac{\partial u_\xi}{\partial \eta} + \frac{\partial u_\eta}{\partial \xi} = -2F'(t). \quad (11.14)$$

Для полученной выше формы течения феноменологическое уравнение (11.1) принимает вид

$$P_{\xi\eta} = 4\mu F'(t). \quad (11.15a)$$

Следовательно,

$$\int_{-\infty}^t P_{\xi\eta} dt = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^t (P_{\xi\eta} + P_{\eta\xi}) dt = 4\mu F(t), \quad (11.15b)$$

причем $F(t)$ — движущая сила.

Это наводит на мысль, что мы можем связать коэффициент вязкости со средним по каноническому ансамблю от временного интеграла от тензора напряжений. Поэтому в уравнении (8.18)

примем, что функция B , описывающая реакцию, имеет вид

$$B = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^t (P_{\xi\eta} + P_{\eta\xi}) dt, \quad (11.16)$$

и в то же время допустим, что $F(t)$ является периодической движущей силой

$$F(t) = F \exp[i\omega t + \alpha t]. \quad (11.17)$$

Недиagonальные элементы тензора вязких напряжений (компоненты $P_{\eta\xi}$) представляют собой средние по каноническому ансамблю от

$$J_{\eta\xi} = \frac{1}{m} \sum_i p_{\eta_i} p_{\xi_i} - \frac{1}{2} \sum_{ij} \eta_{ij} \frac{\partial U}{\partial \xi_{ij}}, \quad (11.18a)$$

тогда как компоненты $P_{\xi\eta}$ (которые, конечно, равны $P_{\eta\xi}$) являются средними по ансамблю от

$$J_{\xi\eta} = \frac{1}{m} \sum_i p_{\eta_i} p_{\xi_i} - \frac{1}{2} \sum_{ij} \xi_{ij} \frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}}. \quad (11.18b)$$

Отсюда следует, что реакция B равна

$$\left\langle \frac{1}{2} \int_0^t (J_{\xi\eta} + J_{\eta\xi}) dt \right\rangle = \left\langle \int_0^t J_{\xi\eta}^{(3)} dt \right\rangle, \quad (11.19)$$

где

$$J_{\xi\eta}^{(3)} = \frac{1}{m} \sum_i p_{\eta_i} p_{\xi_i} - \frac{1}{4} \sum_{ij} \left\{ \eta_{ij} \frac{\partial U}{\partial \xi_{ij}} + \xi_{ij} \frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} \right\}. \quad (11.20)$$

Вместе с тем $J^{(3)} = 1/2 A$ [где A — оператор движущей силы, определяемой соотношением (11.11б)]. Следовательно, согласно (8.18), каноническое среднее (11.19), представляющее собой реакцию на движущую силу (11.11б), равно

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^t P_{\xi\eta} dt = & -\frac{2}{Z} F(t) \int_0^{\infty} \exp[-i\omega\tau] \exp[-\alpha\tau] d\tau \operatorname{Sp} \int_0^{\beta} \exp[-\beta H] \times \\ & \times J_{\xi\eta}^{(3)}(-\tau) J_{\xi\eta}^{(3)}(-i\lambda\hbar) d\lambda. \end{aligned} \quad (11.21)$$

Это соотношение как раз имеет форму (11.15б), если отождествить феноменологическую вязкость с выражением

$$\mu = -\frac{1}{2Z} \int_0^{\infty} \exp[-i\omega\tau] \exp[-\alpha\tau] d\tau \operatorname{Sp} \int_0^{\beta} \exp[-\beta H] \times \\ \times J_{\xi\eta}^{(3)}(-\tau) J_{\xi\eta}^{(3)}(-i\hbar) d\lambda = \quad (11.22a)$$

$$= -\frac{1}{2Z} \int_0^{\infty} \exp[-i\omega\tau] \exp[-\alpha\tau] d\tau \cdot \operatorname{Sp} \int_0^{\beta} \exp\left[-\frac{iH\tau}{\hbar}\right] J_{\xi\eta}^{(3)} \times \\ \times \exp\left[\frac{iH\tau}{\hbar}\right] \exp[-(\beta-\lambda)H] J_{\xi\eta}^{(3)} \exp[-\lambda H] d\lambda. \quad (11.22б)$$

§ 12. Разложение коэффициента самодиффузии по групповым интегралам

Теперь, когда каждый коэффициент переноса выражен в виде следа соответствующего оператора, мы можем обсудить вопрос о разложении по групповым интегралам. Рассмотрим простейший случай коэффициента самодиффузии в однокомпонентной системе. Мы будем следовать методу, развитому Уордом и автором [25] в теории электропроводности¹⁾.

Поскольку коэффициент диффузии является следом оператора, явно-зависящего от импульса, удобнее вести вычисления не в координатном, а в импульсном пространстве. Переход в импульсное пространство и обратно производится при помощи преобразования Фурье. Так, все выкладки § 3—6 можно было с тем же успехом провести и в импульсном пространстве. Более подробно этот вопрос мы обсудим в § 13.

Коэффициент диффузии выражается формулой [см. (10.12)]

$$D = \frac{kTv}{m^2Z} \operatorname{Sp} \int_0^{\infty} d\tau \int_0^{\beta} \exp\left[-\frac{i\tau H}{\hbar}\right] \sum_k p_{k\mu} \exp\left[\frac{iH\tau}{\hbar}\right] \times \\ \times \exp[-\lambda H] \sum_j p_{j\mu} \exp[-(\beta-\lambda)H] d\lambda. \quad (12.1)$$

Основной величиной, подлежащей вычислению, является

$$\operatorname{Sp} \int_0^{\beta} d\lambda \exp[-(\beta-\lambda)H] p_j \exp\left[\frac{i\tau H}{\hbar}\right] \exp[-\lambda H] p_k \exp\left[-\frac{iH\tau}{\hbar}\right]. \quad (12.2)$$

¹⁾ Другой метод вычисления кинетических коэффициентов см. в статьях [29]. — Прим. ред.

Мы проведем это вычисление в импульсном представлении, в котором диагонален оператор H , обладающий собственными значениями $\{E_\alpha\}$ и собственными функциями $\{\psi_\alpha(p)\}$. При этом (если p обозначает набор p_1, p_2, \dots, p_n)

$$\sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^{*}(p^{(1)}) \psi_{\alpha}(p^{(2)}) = \delta(p^{(1)} - p^{(2)}). \quad (12.3)$$

Пропагатор $K(p^{(2)}\beta_2; p^{(1)}\beta_1)$, представляющий собой амплитуду перехода системы частиц из состояния с импульсами $(p_1^{(1)}, p_2^{(1)}, \dots)$ в точке β_1 в состояние с импульсами $(p_1^{(2)}, p_2^{(2)}, \dots)$ в точке β_2 , определяется следующим образом:

$$K(p^{(2)}\beta_2; p^{(1)}\beta_1) = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^{*}(p^{(1)}) \psi_{\alpha}(p^{(2)}) \exp[-(\beta_2 - \beta_1) E_{\alpha}]. \quad (12.4)$$

Матричные элементы p_j записываются в виде

$$(\alpha | p_j | \gamma) = \int \psi_{\alpha}^{*}(p) p_j \psi_{\gamma}(p) d^{3N}p; \quad (12.5a)$$

аналогичным образом выражаются и матричные элементы оператора $\exp[-sH]$ (где s — произвольное комплексное число):

$$(\alpha | \exp[-sH] | \gamma) = \int \psi_{\alpha}^{*}(p) \exp[-sE_{\alpha}] \psi_{\gamma}(p) d^{3N}p. \quad (12.5b)$$

Обозначим матричные элементы матриц A, B, C, \dots при помощи $A_{ij}, B_{ij}, C_{ij}, \dots$; тогда

$$\text{Sp } AB \dots G = \sum_{i_1 \dots i_n} A_{i_1 i_2} B_{i_2 i_3} \dots G_{i_n i_1},$$

причем индексы образуют замкнутый цикл. Следовательно, интересующий нас след оператора [см. (12.2)] равен

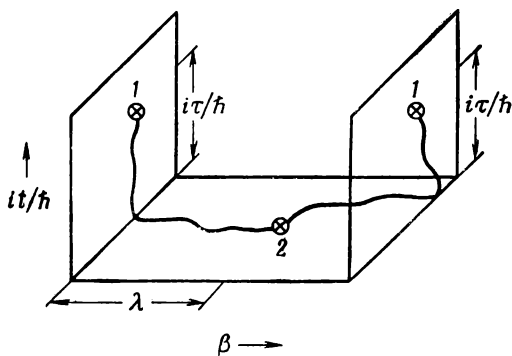
$$\begin{aligned} \sum \dots \sum_0^{\beta} \int d\lambda \left(\alpha \left| \exp \left[- \left(\beta - \lambda + \frac{i\tau}{\hbar} \right) H \right] \right| \gamma \right) \times \\ \times (\gamma | p_j | \delta) \left(\delta \left| \exp \left[- \left(\lambda - \frac{i\tau}{\hbar} \right) H \right] \right| \epsilon \right) (\epsilon | p_k | \alpha). \end{aligned} \quad (12.6)$$

Подставляя (12.5) в (12.6) и используя (12.3), можно представить это выражение в форме

$$\begin{aligned} \langle p_k, p_j \rangle \equiv \int_0^s d\lambda \int \int p_k^{(1)} K \left(p^{(1)}, \beta + \frac{i\tau}{\hbar}; p^{(2)}, \lambda \right) p_j^{(2)} \times \\ \times K \left(p^{(2)}, \lambda; p^{(1)}, \frac{i\tau}{\hbar} \right) d^{3N}p^{(1)} d^{3N}p^{(2)}. \end{aligned} \quad (12.7)$$

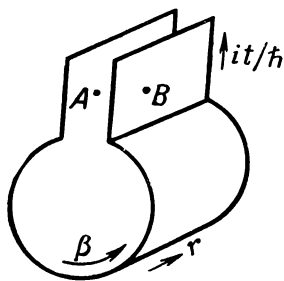
Пропагаторы в (12.7) зависят как от времени, так и от обратной величины температуры, что можно представить как зависимость от комплексной обратной температуры $s = \beta + it/\hbar$. Пропа-

гатор $K(p^{(2)}\lambda; p^{(1)}, i\tau/\hbar)$ содержит суммирование по всем траекториям, связывающим ($3N$ -мерную) точку $p^{(1)}$ [обозначенную как 1 на фиг. 15] с точкой $p^{(2)}$; при этом сначала траектории идут в направлении мнимой it/\hbar -оси от точки $i\tau/\hbar$ до 0, а затем продолжают в направлении действительной β -оси от 0 до λ . Пропагатор $K(p^{(1)}, \beta + i\tau/\hbar; p^{(2)}, \lambda)$ содержит траектории, начинающиеся

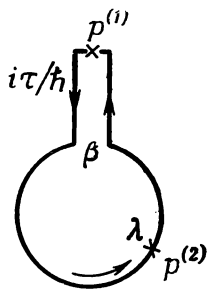


Фиг. 15.

в точке 2 и идущие вдоль действительной β -оси вплоть до точки β ; отсюда траектория идет в направлении мнимой оси и продолжается до $\beta + i\tau/\hbar$, т. е. достигает исходной точки в многомерном



Фиг. 16.



Фиг. 17.

импульсном пространстве. Весь путь $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ можно, как и в равновесном случае, представить непрерывной линией в тороидальном (β, r) -пространстве. Каждая точка на фиг. 15 соответствует точке на торе, часть которого изображена на фиг. 16. Две мнимые „плоскости“ на фиг. 16 должны быть соединены вместе. Типичная траектория показана на фиг. 17.

Выражения для коэффициента диффузии содержат два типа членов $p_i^{(1)}, p_j^{(2)}$: члены с $i = j$, число которых равно N , и члены с $i \neq j$, число которых равно $N(N-1)$. Таким образом, ввиду симметричности подынтегрального выражения в (12.1) по отношению ко всем переменным p , мы находим

$$D = \frac{kT\nu}{m^2 Z_N} \text{Sp} \int_0^\infty d\tau \{N \langle p_1, p_1 \rangle_\tau + N(N-1) \langle p_1, p_2 \rangle_\tau\}. \quad (12.8)$$

Разлагая по теории возмущения произведение

$$K\left(p^{(1)}, \beta + \frac{i\tau}{\hbar}; p^{(2)}, \lambda\right) K\left(p^{(2)}, \lambda; p^{(1)}, \frac{i\tau}{\hbar}\right),$$

можно видеть, что здесь мы имеем дело с суммой по всем замкнутым диаграммам, которые проходят на рассматриваемом обобщенном торе через точки

$$p_1^{(1)}, p_2^{(1)}, \dots, p_N^{(1)} \quad \text{и} \quad p_1^{(2)}, p_2^{(2)}, \dots, p_N^{(2)}.$$

Как и в теории равновесных состояний, все N частиц можно разбить на группы, причем число групп из l частиц равно s_l .

Заметим, что диаграммы, у которых p_1 и p_2 принадлежат различным группам, не дают вклада в $\langle p_1 p_2 \rangle$, так как подынтегральные выражения соответствующих групповых интегралов являются при этом нечетными функциями p_1 и p_2 . Следовательно, мы должны учитывать только такие члены в $\langle p_1 p_2 \rangle$, у которых точки 1 и 2 находятся в одной группе.

Рассмотрим группу из l частиц, не содержащую ни 1, ни 2. Групповой интеграл есть сумма интегралов, которые соответствуют всем диаграммам, связывающим эти l частиц. Проинтегрировав по импульсам $p^{(2)}$ этих l частиц, мы находим

$$\begin{aligned} \int K_l\left(p^{(1)}, \beta + \frac{i\tau}{\hbar}; p^{(2)}, \lambda\right) K_l\left(p^{(2)}, \lambda; p^{(1)}, \frac{i\tau}{\hbar}\right) d^{3l} p^{(2)} = \\ = K_l\left(p^{(1)}, \beta + \frac{i\tau}{\hbar}; p^{(1)}, \frac{i\tau}{\hbar}\right) = K_l(p^{(1)}, \beta; p^{(1)}, 0), \end{aligned}$$

поскольку $K_l(p^{(2)}, \beta_2; p^{(1)}, \beta_1)$ в общем случае является функцией только $(\beta_2 - \beta_1)$. Таким образом, интегралы по группам, не содержащим частицы 1 и 2, не зависят от τ и поэтому выражаются формулами равновесной теории.

В конечном счете мы должны вычислить следующую функцию, играющую роль весовой функции при $p_1^{(1)}$ и $p_2^{(2)}$:

$$f_N(p_1^{(1)}, p_2^{(2)}) = \frac{N!}{(N-2)! Z_N} \int \dots \int K\left(p^{(1)}, \beta + \frac{i\tau}{\hbar}; p^{(2)}, \lambda\right) \times \\ \times K_N\left(p^{(2)}, \lambda; p^{(1)}, \frac{i\tau}{\hbar}\right) dp_2^{(1)} dp_3^{(1)} \dots dp_N^{(1)} dp_1^{(2)} dp_3^{(2)} \dots dp_N^{(2)}. \quad (12.9)$$

Коэффициент $N!/(N-2)! = N(N-1)$ как раз представляет собой вес рассматриваемого корреляционного коэффициента $\langle p_1 p_2 \rangle$ [см. (12.8)].

Проведем теперь разложение по групповым интегралам тех членов в пропагаторах K , которые соответствуют $(l+2)$ частицам в группе, включая частицы 1 и 2. Члены, обладающие этими свойствами, имеют форму [25, 27]:

$$(N-l-2)! b_{l+2}(p_1^{(1)}, p_2^{(2)}) \sum \prod \frac{b_i^{s_i t_i}}{s_i!}, \quad \sum t_i = N-l-2. \quad (12.10)$$

Множитель $b_{l+2}(p_1^{(1)}, p_2^{(2)})$ представляет собой групповой интеграл, который является суммой по всем диаграммам, содержащим частицу 1 с заданным импульсом p_1 в точке 1 и частицу 2 с заданным импульсом $p_2^{(2)}$ в точке 2. Выражение (12.10) должно содержать также некоторые комбинаторные факторы, которые обсуждаются ниже.

Примем, что частицы, не входящие в группу, содержащую частицы 1 и 2, разделяются на s_1 групп из одной частицы, s_2 групп из двух частиц и т. д. Различные факториалы в (12.10) представляют число способов, которыми $(N-l-2)$ частиц могут быть распределены по этим подгруппам. Указанное суммирование распространяется на все множества $\{s_i\}$, которые удовлетворяют условию

$$\sum t_i = N-l-2.$$

Полный вклад членов типа (12.10) в f_N получается в результате суммирования по всем значениям l от 0 до $(N-2)$, причем в подгруппу, содержащую частицы 1 и 2, должны включаться конфигурации со всеми возможными числами частиц. Входящий в сумму член вида (12.10) нужно умножить на три комбинаторных коэффициента. Первым коэффициентом является множитель $N!/(N-2)!$, который входит в определение f_N . Второй коэффициент равен $1/N!$; он появляется при всяком усреднении по каноническому ансамблю (чтобы допустить перестановку положений частиц без возникновения нового состояния). Наконец, третий коэффициент учитывает число способов выбора l частиц, находящихся в одной группе с 1 и 2, из множества $(N-2)$ частиц; он равен $(N-2)!/(N-l-2)!$.

Искомое полное разложение функции $f_N(p_1^{(1)}, p_2^{(2)})$ выражается формулой

$$\begin{aligned} f_N(p_1^{(1)}, p_2^{(2)}) &= \frac{1}{Z_N} \sum_{l=0}^{N-2} \frac{N!}{(N-2)!} \frac{1}{N!} \frac{(N-2)!}{(N-l-2)!} \times \\ &\times (N-l-2)! b_{l+2}(p_1^{(1)}, p_2^{(2)}) \sum_{\Sigma t s_t = N-l-2} \prod \frac{b_t^{s_t}}{s_t!} = \\ &= \frac{1}{Z_N} \sum_{l=0}^{N-2} b_{l+2}(p_1^{(1)}, p_2^{(2)}) \frac{1}{(2\pi i)} \int_c \frac{\exp[\sum b_t w^t]}{w^{N-l-1}} dw. \quad (12.11) \end{aligned}$$

Последнее равенство получается в результате применения теоремы Коши. Контуром интегрирования является окружность с центром в начале координат в комплексной плоскости w , проходящая против часовой стрелки.

Среднее по большому каноническому ансамблю нашей f -функции записывается в виде $\langle z \rangle$, как и ранее, активность) [25]

$$\begin{aligned} f(p_1^{(1)}, p_2^{(2)}) &= \frac{1}{Z_G} \sum_{N=1}^{\infty} f_N(p_1^{(1)}, p_2^{(2)}) Z_N z^N = \\ &= \frac{1}{Z_G} \frac{1}{(2\pi i)} \sum_{N=2}^{\infty} \sum_{l=0}^{N-2} b_{l+2}(p_1^{(1)}, p_2^{(2)}) \int_c z^N \frac{\exp[\sum b_t w^t]}{w^{N-l-1}} dw = \\ &= \frac{1}{Z_G} \sum_{l=2}^{\infty} b_l(p_1^{(1)}, p_2^{(2)}) z^l \frac{1}{2\pi i} \int \frac{\exp[\sum b_t w^t]}{w-z} d\omega = \\ &= \frac{1}{Z_G} \sum_{l=2}^{\infty} b_l(p_1^{(1)}, p_2^{(2)}) z^l \exp[\sum b_t z^t] = \sum_{l=2}^{\infty} b_l(p_1^{(1)}, p_2^{(2)}) z^l. \quad (12.12) \end{aligned}$$

Вклад второго члена (12.8) в величину коэффициента диффузии равен

$$D_2 = \frac{kT\nu}{m^2} \text{Sp} \int_0^{\infty} d\tau \int_0^{\beta} d\lambda \int \int p_1^{(1)} p_2^{(2)} d^3 p_1^{(1)} d^3 p_2^{(2)} \sum_{l=2}^{\infty} b_l(p_1^{(1)}, p_2^{(2)}) z^l. \quad (12.13)$$

Набор величин b_l можно построить и для случая, когда i и j в (12.8) представляют импульсы одной и той же частицы в точках 1 и 2. Анализ при помощи статистической суммы для большого ансамбля проводится совершенно аналогично предыдущему. Тогда $b_l(p_1^{(1)}, p_1^{(2)})$ — сумма по всем связным диаграммам из l частиц, причем $p_1^{(1)}$ и $p_1^{(2)}$ из интегрирования исключаются. Вклад

первого члена (12.8) в коэффициент диффузии оказывается равным

$$D_1 = \frac{kT\nu}{m^2} \text{Sp} \int_0^\infty d\tau \int_0^\beta d\lambda \int \int p_1^{(1)} p_1^{(2)} d^3 p_1^{(1)} d^3 p_1^{(2)} \sum_{l=2}^\infty b_l(p_1^{(1)}, p_1^{(2)}) z^l; \quad (12.14)$$

таким образом, окончательно получаем, что коэффициент диффузии

$$D = D_1 + D_2. \quad (12.15)$$

Аналогичные разложения по групповым интегралам можно провести и для других коэффициентов переноса.

Нашей задачей теперь должно быть нахождение явных выражений для различных групповых интегралов. Но вместо того, чтобы погрузиться во все сложности вычисления интегралов теории процессов переноса, мы дадим вначале краткий обзор свойств соответствующих интегралов в статистической сумме.

§ 13. Дополнительные замечания о статистической сумме

Удобнее и легче вести вычисления в импульсном представлении.

Пусть

$$K(r_2\beta_2; r_1\beta_1) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int \dots \int d^3 p_1^{3N} d^3 p_2^{3N} \exp \left[i \frac{(p_2 r_2 - p_1 r_1)}{\hbar} \right] k(p_2\beta_2; p_1\beta_1); \quad (13.1)$$

тогда

$$Z = \int K(r, \beta; r, 0) d^3 N r = \int k(p, \beta; p, 0) d^3 N p. \quad (13.2)$$

В импульсном пространстве пропагатор для свободных частиц выражается формулой

$$k_0(p_2\beta_2; p_1\beta_1) = \delta(p_2 - p_1) \exp \left[-(\beta_2 - \beta_1) \frac{p_1^2}{2m} \right], \quad (13.3)$$

где $\delta(p_2 - p_1)$ мы всегда должны рассматривать как предел:

$$\delta(p_2 - p_1) = \lim_{V \rightarrow \infty} \left\{ \frac{V \delta_{p_1 p_2}}{(2\pi\hbar)^3} \right\}; \quad (13.4)$$

если объем V системы конечен, δ -функция заменяется величиной в фигурных скобках.

Пропагатор для свободных частиц можно непосредственно приписать для вычисления статистической суммы в случае газа не взаимодействующих частиц, подчиняющихся статистикам Максвелла — Больцмана, Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна.

а) Газ Максвелла—Больцмана. В этом случае не обращается в нуль только b_l для $l=1$, так что

$$\ln Z_G = z b_1 = z \int k_0(p, \beta; p, 0) d^3 p = \quad (13.5)$$

$$= \frac{zV}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty 4\pi p^2 \exp\left[-\beta \frac{p^2}{2m}\right] dp = zV \left(\frac{m}{2\beta\hbar^2}\right)^{3/2}; \quad (13.6)$$

б) Газы Ферми—Дирака и Бозе—Эйнштейна. В системе свободных бозонов и фермионов вклад в b_l дают только те диаграммы, которые включают линии, огибающие тор (β, r) точно l раз. Число способов, которыми можно соединить траектории l частиц на торе, чтобы образовать l -торон, равно $(l-1)!$. Следовательно, полагая в уравнении (7.2) $\beta_2 - \beta_1 = l\beta$, находим в случае фермионов

$$b_l = \frac{(l-1)!}{l!} \frac{(-1)^{l+1}}{(2\pi\hbar)^3} V \int \exp\left[-\frac{lp^2}{2m}\right] d^3 p; \quad (13.7)$$

множители (-1) появляются вследствие антисимметричности фермионных пропагаторов. Таким образом,

$$\begin{aligned} \frac{pV}{kT} = \ln Z_G &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int \ln\left(1 + z \exp\left[-\frac{\beta p^2}{2m}\right]\right) d^3 p, \\ \frac{pV}{kT} = \ln Z_G &= -\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l} \int \left(-z \exp\left[-\frac{\beta p^2}{2m}\right]\right)^l d^3 p, \end{aligned} \quad (13.8)$$

т. е. мы получаем известное уравнение состояний газа свободных фермионов. В случае бозонов множители (-1) исчезают, так что мы имеем

$$\frac{pV}{kT} = -\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int \ln\left(1 - z \exp\left[-\frac{\beta p^2}{2m}\right]\right) d^3 p. \quad (13.9)$$

При наличии взаимодействий мы можем найти импульсное представление нашего фундаментального интегрального уравнения (3.9), используя соотношения (13.1), (13.3) и фурье-образ энергии взаимодействия:

$$u(q) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int U(r) \exp\left[-\frac{i(q \cdot r)}{\hbar}\right] d^3 r, \quad (13.10a)$$

причем

$$U(r) = \int u(q) \exp\left[\frac{i(q \cdot r)}{\hbar}\right] d^3 q; \quad (13.10b)$$

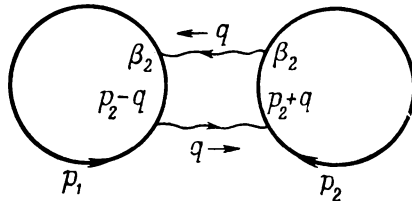
таким образом,

$$\begin{aligned}
 k(p_2\beta_2; p_1\beta_1) = & k_0(p_2\beta_2; p_1\beta_1) - \\
 & - \int_{\beta_1}^{\beta_2} \int d^{3N} p_3 d\beta_3 \sum_{j>k} k_0(p_2\beta_2; p_3^{(1)}, \dots, p_3^{(k)} - q, \dots, p_3^{(j)} + \\
 & + q, \dots, p_3^{(N)}, \beta_3) u(q) k(p_3\beta_3; p_1\beta_1) d^3q. \quad (13.11)
 \end{aligned}$$

Для взаимодействующих частиц также выполняется закон сохранения импульса; это видно из того обстоятельства, что в результате взаимодействия импульс j -й частицы увеличивается на q за счет импульса k -й частицы. Пропагатор кванта взаимодействия равен $u(q)$. Решение (13.11), полученное с учетом взаимодействия, можно разложить и систематизировать, как и ранее.

Чтобы дать представление о способе вычисления групповых интегралов при наличии взаимодействий между частицами, рассмотрим случай двух частиц с двумя линиями взаимодействия (что соответствует члену второго

порядка разложения в теории возмущения). На фиг. 18 представлена соответствующая диаграмма, причем импульс q [пропагатор $u(q)$] передается от частицы 1 к частице 2 в точке β_1 , а затем от частицы 2 к частице 1 в точке β_2 . Как это следует из диаграммы фиг. 18, частица 1 обладает импульсом p_1 в интервале $\beta - (\beta_2 - \beta_1)$ и импульсом $(p_1 - q)$ в интервале $(\beta_2 - \beta_1)$. Частица 2 обладает импульсом p_2 в интервале $\beta - (\beta_2 - \beta_1)$ и импульсом $(p_2 + q)$ в интервале $\beta_2 - \beta_1$. Пропагатор для всей диаграммы представляет собой произведение пропагаторов свободных частиц:



Ф и г. 18.

$$\begin{aligned}
 & \exp \left[-(\beta_2 - \beta_1) \frac{(p_1 - q)^2}{2m} \right], \quad \exp \left[-(\beta_2 - \beta_1) \frac{(p_2 + q)^2}{2m} \right], \\
 & \exp \left[-\{\beta - (\beta_2 - \beta_1)\} \frac{p_1^2}{2m} \right], \quad \exp \left[-\{\beta - (\beta_2 - \beta_1)\} \frac{p_2^2}{2m} \right],
 \end{aligned}$$

и пропагаторов взаимодействия:

$u(q)$ для передачи импульса от 1 к 2,

$u(q)$ для передачи импульса от 2 к 1.

Произведение этих шести пропагаторов нужно проинтегрировать по всем возможным значениям p_1 , p_2 и q , так как перед взаимодействием как импульс каждой частицы, так и импульс кванта q могут иметь любое значение. Вторая передача импульса

возможна при любом значении β_2 между β_1 и β , тогда как первая передача — при любом β_1 между 0 и β . Следовательно, групповой интеграл, соответствующий диаграмме фиг. 18, имеет вид

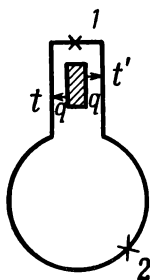
$$\begin{aligned} & \int_0^{\beta_1} d\beta_1 \int_{\beta_1}^{\beta} d\beta_2 \int d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 q [u(q)]^2 \times \\ & \times \exp \left[\frac{-(\beta_2 - \beta_1) \{ (p_1 - q)^2 + (p_2 + q)^2 \} - \{ \beta - (\beta_2 - \beta_1) \} (p_1^2 + p_2^2)}{2m} \right] = \\ & = \int_0^{\beta} d\beta_1 \int_{\beta_1}^{\beta} d\beta_2 \int d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 q [u(q)]^2 \times \\ & \times \exp \left[\frac{-\beta (p_1^2 + p_2^2) - 2(\beta_2 - \beta_1) q^2 - 2(\beta_2 - \beta_1) q (p_2 - p_1)}{2m} \right]. \end{aligned}$$

Методы вычисления этого интеграла можно применить при вычислении интегралов, соответствующих диаграммам иного типа. Каждому интегралу сопоставляется определенный комбинаторный фактор; кроме того, вводится множитель $V/(2\pi\hbar)^2$; при расчетах употребляются некоторые технические приемы. Этот вопрос рассматривается в оригинальной статье Монтролла и Уорда [8]; подробное обсуждение деталей формализма имеется также в лекциях автора [26], прочитанных в летней школе теоретической физики в 1959 г. Окончательное вычисление равновесных групповых интегралов проводится при учете того обстоятельства, что любая диаграмма (или, в квантовомеханическом случае, торонов высшего порядка, соответствующая сумма диаграмм) остается инвариантной относительно преобразования $\beta_1 \rightarrow \beta_1 + \beta$, $\beta_2 \rightarrow \beta_2 + \beta$ и т. д., где β_1 , β_2 , ... являются значениями β , соответствующими взаимодействиям. Поэтому подынтегральные выражения групповых интегралов можно разложить в ряды Фурье как функции с периодом β . При этом появляются новые дискретные переменные t_1 , t_2 , сопряженные с β_1 , β_2 , ... и представляющие собой индексы коэффициентов ряда Фурье. Подобно импульсу частиц при столкновении, переменные t также сохраняются, что выражает закон сохранения энергии. В конечном счете групповые интегралы содержат суммирование по t и интегрирование по q .

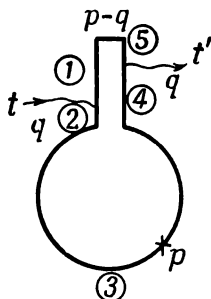
§ 14. Групповые интегралы теории переноса и уравнение Больцмана

Теперь, когда мы познакомились с методами вычисления равновесных групповых интегралов, можно обобщить некоторые из изложенных выше идей и рассмотреть групповые интегралы теории процессов переноса.

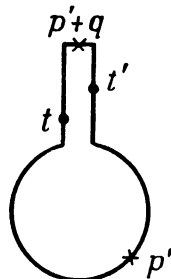
На первых этапах таких расчетов возникают трудности, связанные с тем, что введение взаимодействий приводит к появлению в групповых интегралах расходимостей различного типа [25]. Расходимости, появление которых обусловлено дальнедействующими кулоновыми силами или короткодействующими силами отталкивания (например, в случае твердых сфер), можно устранить методами, аналогичными (но, конечно, более сложными) тем, которые применяются в равновесной теории; однако при интегрировании по времени релаксационной функции распределения пар возникают новые расходимости. Мы вскрыем источник этих расходимостей



Фиг. 19.



Фиг. 20.



Фиг. 21.

в классическом пределе и найдем связь между их устранением и выводом уравнения типа Больцмана.

Предположим вначале, что закон атомного рассеяния описывается на основе борновского приближения (в дальнейшем мы откажемся от этого ограничения). При низких температурах влияние статистик Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака может быть учтено путем введения тонов, соответствующих типу статистики.

Одна из простейших диаграмм со взаимодействием, дающая вклад в выражение для коэффициента диффузии, представлена на фиг. 19. На фиг. 20 показана диаграмма „черного ящика“. Эта диаграмма описывает корреляцию между импульсами частицы до и после отдельного взаимодействия с другой частицей. Пропагатор этой частицы можно построить на основе пропагаторов для черного ящика и для диаграммы-остова (фиг. 21), содержащей две интегрированные точки, в которых должны быть включены взаимодействия черного ящика.

Пропагатор, соответствующий черному ящику, является произведением потенциалов взаимодействия $[u(q)]^2$ и пропагаторов частиц

на участках 1—5 фиг. 20. Они равны соответственно

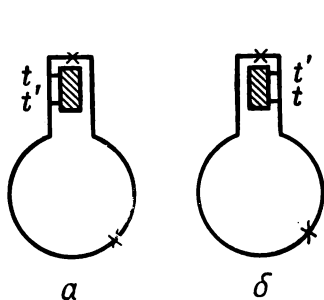
$$\exp\left[-i(t-\tau)\frac{(p-q)^2}{2m\hbar}\right], \exp\left[-i(-t)\frac{p^2}{2m\hbar}\right], \exp\left[-\beta\frac{p^2}{2m}\right], \\ \exp\left[-it'\frac{p^2}{2m\hbar}\right] \text{ и } \exp\left[-i(\tau-t')\frac{(p-q)^2}{2m\hbar}\right].$$

Перемножая указанные факторы и интегрируя по импульсу p частицы, связанной с черным ящиком, получаем

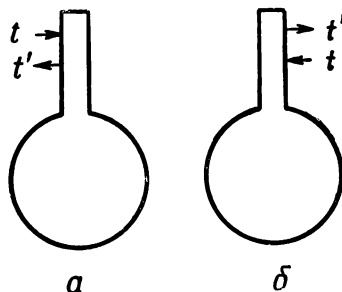
$$F(t'-t, q) = zu^2(q) \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{1}{2m}\left[iq^2\frac{t-t'}{\hbar} + q^2\frac{(t-t')^2}{\beta\hbar^2}\right]\right\}, \quad (14.1)$$

что и является пропагатором для диаграммы черного ящика. Активность z входит сюда потому, что диаграмма фиг. 20 есть диаграмма одной частицы.

Отметим, что в классическом пределе ($\hbar \rightarrow 0$) функция $F(t'-t, q)$ (для фиксированного q) имеет заметную величину только при $t,$



Фиг. 22.



Фиг. 23.

близких к t' . Иными словами, функция $F(t'-t, q)$ ведет себя как δ -функция от $t-t'$. Поэтому после интегрирования по t' результат не зависит от t' . Таким образом, интеграл по t' пропорционален длине интервала интегрирования τ .

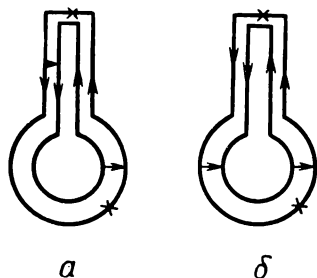
Последнее интегрирование в уравнении (12.13), а именно интегрирование по τ , дает расходящийся результат.

Две другие диаграммы также дают выражения порядка τ . Они представлены на фиг. 22, a и $б$. Черные ящики являются соответственно частями диаграмм, приведенных на фиг. 23. Пропагаторы, соответствующие диаграммам фиг. 23, a и $б$, в пределе $\hbar \rightarrow 0$ тоже обладают свойствами δ -функций, как и пропагатор, соответствующий фиг. 20 [см. уравнение (13.1)]. Следовательно, при $t,$ далеких от t' , вклад в соответствующий групповой интеграл оказы-

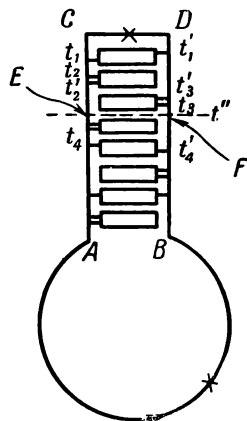
вается малым. Интегрирование по t и t' показывает, что групповой интеграл квадратичен по $u(q)$ и является величиной порядка τ .

Групповые интегралы, соответствующие фиг. 24, a и b , хотя в пределе $\beta \rightarrow 0$ и $\hbar \rightarrow 0$ также являются квадратичными по $u(q)$, но тем не менее, как можно показать, содержат расходимости меньшего порядка по τ .

Групповые интегралы, учитывающие последовательные взаимодей-



Фиг. 24.

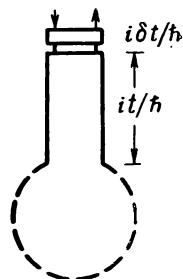


Фиг. 25.

ствия той частицы, корреляции которой мы исследуем, с другими частицами, представлены графически диаграммами типа фиг. 25. Здесь приведена одна из диаграмм наинизшего порядка (относительно константы связи) при наличии прямого взаимодействия между нашей частицей и некоторым числом частиц, указанным на диаграмме. В классическом пределе пропагаторы различных черных ящиков становятся пренебрежимо малыми всюду, кроме области $t_j \approx t'_j$. Следовательно, в этом пределе вклады от диаграмм, содержащих пересекающиеся линии взаимодействия (фиг. 26), должны быть пренебрежимо малыми.



Фиг. 26.



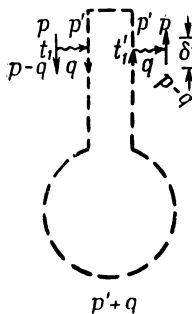
Фиг. 27.

Вклад, вносимый диаграммой типа фиг. 25, содержащей n черных ящиков, имеет величину порядка $(-\tau)^n$. Хотя интегрирование по τ в таком интеграле приводит к расходимости [как это видно из (12.13)], можно надеяться получить конечный результат, проводя суммирование по полному классу таких групповых интегралов для всех n до интегрирования по τ . Покажем сейчас, что

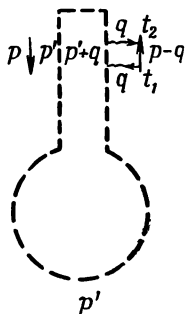
такое суммирование эквивалентно решению уравнения типа Больцмана [25].

В том случае, когда допускаются все возможные числа оди-
нотных взаимодействий, наша проблема будет решена, если известна
часть диаграммы, которая соответствует области, ограниченной
линиями AB и DC на фиг. 25. В классическом пределе высоких
температур $\beta \rightarrow 0$, так что дуга (длиной β), соединяющая точки
 A и B , исчезает, а расстояние между C и A (так же как и рас-
стояние между B и D), будучи равным t/\hbar , стремится к беско-
нечности.

Если провести разрез по t'' (линия EF) между точками взаи-
модействий, то из соображений сохранения импульса ясно, что
импульс частицы в точке A
совпадает с импульсом в точ-
ке B , а импульс частицы в точ-
ке E совпадает с импульсом
в точке F .



Фиг. 28.



Фиг. 29.

Предположим теперь, что
в точке it/\hbar пропагатор ниж-
ней части фиг. 27 известен и
равен $F(p', t; p_0, 0)$. Тогда,
спустя бесконечно малый от-
резок времени δt (который при-
нимается столь малым, что в те-
чение него может произойти
не более одного акта взаимо-
действия), пропагатор перехо-

дит в $F(p, t + \delta t; p_0, 0)$. Этот пропагатор представляет собой
интеграл по p' от инфинитезимального пропагатора, переводящего
систему из (p', t) в $(p, t + \delta t)$. В свою очередь инфинитезималь-
ный пропагатор представляет собой сумму пропагаторов, соот-
ветствующих всем возможным событиям, которые могут произойти
в интервале $i\delta t/\hbar$ и которые включают не более одного взаимодей-
ствия с одной частицей. Возможны следующие независимые собы-
тия:

а) Отсутствие взаимодействий в интервале. Поскольку свобод-
ная частица не изменяет своего импульса в интервале, соответ-
ствующий пропагатор имеет вид

$$\exp\left[ip^2 \frac{\delta t}{2m\hbar}\right] \exp\left[-ip^2 \frac{\delta t}{2m\hbar}\right] F(p, t; p_0, 0) = F(p, t; p_0, 0). \quad (14.2)$$

б) Обмен импульсом между одной стороной мнимой оси и дру-
гой ее стороной (фиг. 28). Пропагатор для этого случая выра-

жается формулой

$$\begin{aligned} & \int \int \int_{t+\delta t}^t i \frac{dt_1}{\hbar} \int_t^{t+\delta t} i \frac{dt'_1}{\hbar} \exp \left[-ip^2 \frac{t_1 - t'_1}{2m\hbar} \right] \exp \left[-i(p-q)^2 \frac{t'_1 - t_1}{2m\hbar} \right] \times \\ & \quad \times \exp \left[-ip'^2 \frac{t_1 - t'_1}{2m\hbar} \right] \exp \left[-i(p' + q)^2 \frac{t'_1 - t_1}{2m\hbar} \right] \times \\ & \quad \times \exp \left[-\frac{\beta(p' + q)^2}{2m} \right] u^2(q) F(p - q, t; p_0, 0) d^3q d^3p'. \end{aligned}$$

Заменяя переменную t' переменной x , согласно соотношению

$$x = \frac{t'_1 - t_1}{\hbar},$$

и переходя к пределу $\hbar \rightarrow 0$, получаем

$$\begin{aligned} & z \frac{\delta t}{\hbar} \int \int u^2(q) d^3p' d^3q F(p - q, t; p_0, 0) \times \\ & \quad \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{ix}{2m} \right] \{ (p - q)^2 + (p' + q)^2 - p^2 - p'^2 \} dx = \\ & \quad = \frac{2\pi z \delta t}{\hbar} \int \int u^2(q) d^3p' d^3q F(p - q, t; p_0, 0) \times \\ & \quad \times \delta \left\{ \frac{(p - q)^2 + (p' + q)^2 - p^2 - p'^2}{2m} \right\} \exp \left[-\beta \frac{(p' + q)^2}{2m} \right]. \quad (14.3) \end{aligned}$$

Активность z входит в формулу потому, что в результате взаимодействия к системе добавляется новая частица.

в) Обмен импульсом происходит с правой стороны мнимой оси (фиг. 29). Соответствующий пропагатор равен

$$\begin{aligned} & z \int \int d^3p' d^3q \int_t^{t+\delta t} i \frac{dt_1}{\hbar} \int_{t_1}^{t+\delta t} i \frac{dt_2}{\hbar} \exp \left[-\frac{ip^2}{2m\hbar} (t_1 - t_2) - \right. \\ & \quad \left. - i \frac{(p - q)^2}{2m\hbar} (t_2 - t_1) - \frac{\beta p'^2}{2m} \right] \exp \left[-i(t_2 - t_1) \frac{(p' + q)^2}{2m\hbar} - \right. \\ & \quad \left. - ip'^2 \frac{t_1 - t_2}{2m\hbar} \right] F(p, t; p_0, 0) u^2(q). \end{aligned}$$

Вводя переменную x

$$\frac{t_2 - t_1}{\hbar} = x$$

и переходя к пределу $\hbar \rightarrow 0$, имеем

$$\begin{aligned} & -z \frac{\delta t}{\hbar} \int \int u^2(q) d^3p' d^3q F(p, t; p_0, 0) \exp \left[-\frac{\beta p'^2}{2m} \right] \times \\ & \quad \times \int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{ix}{2m} \{ (p - q)^2 + (p' + q)^2 - p^2 - p'^2 \} \right] dx. \quad (14.4a) \end{aligned}$$

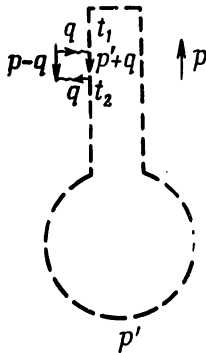
г) Обмен импульсом происходит с левой стороны мнимой оси (фиг. 30). Как и в случае „в“, нетрудно получить выражение для пропагатора

$$-z \frac{\delta t}{\hbar} \int \int u^2(q) d^3 p' d^3 q F(p, t; p_0, 0) \exp \left[-\beta \frac{p'^2}{2m} \right] \times \\ \times \int_{-\infty}^0 \exp \left[-\frac{ix}{2m} \{ (p-q)^2 + (p'+q)^2 - p^2 - p'^2 \} \right] dx. \quad (14.46)$$

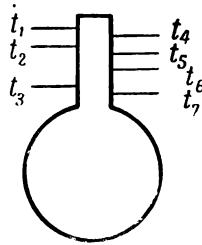
Суммируя (14.4a) и (14.46), находим

$$-2\pi z \frac{\delta t}{\hbar} \int \int u^2(q) d^3 p' d^3 q F(p, t; p_0, 0) \times \\ \times \exp \left[-\frac{\beta p'^2}{2m} \right] \delta \left\{ \frac{(p-q)^2 + (p'+q)^2 - p^2 - p'^2}{2m} \right\}. \quad (14.5)$$

Таким образом, $F(p, t + \delta t; p_0, 0)$ представляет собой сумму (14.2),



Фиг. 30.



Фиг. 31.

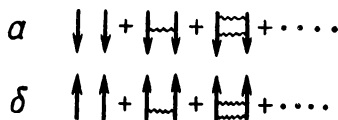
(14.3) и (14.5). Разлагая эту функцию в ряд Тейлора по степеням t , получаем уравнение больцмановского типа

$$\frac{\partial}{\partial t} F(p, t; p_0, 0) = \int \int \frac{2\pi z}{\hbar} u^2(q) \delta \left\{ \frac{(p-q)^2 + (p'+q)^2 - p^2 - p'^2}{2m} \right\} \times \\ \times \left\{ F(p-q, t; p_0, 0) \exp \left[-\beta \frac{(p'+q)^2}{2m} \right] - \right. \\ \left. - F(p, t; p_0, 0) \exp \left[-\beta \frac{p'^2}{2m} \right] \right\} d^3 p' d^3 q. \quad (14.6)$$

Положительный член в скобках правой части уравнения соответствует рассеянию в состояние с импульсом p , а отрицательный член — рассеянию из этого состояния. Наличие δ -функции обеспечивает сохранение энергии в процессе рассеяния.

Мы могли бы получить точное эффективное сечение рассеяния, а не борновское приближение, на основании следующих рассуждений. Можно показать, что пропагатор диаграммы с любым числом линий взаимодействия, типа изображенной на фиг. 31 (которая является обобщением фиг. 20), имеет те же самые свойства δ -функции, как (14.1) в классическом пределе $\hbar \rightarrow 0$. Это значит, что для конечных q пропагатор отличен от нуля только при $t_1 = t_2 = t_3 = t_4 \dots$. Следовательно, черные ящики, которым соответствуют фиг. 19 и 21, могут иметь любое число линий взаимодействия справа и любое число линий слева. В классическом пределе главный вклад будут давать конфигурации, при которых все линии взаимодействия сосредоточены в очень коротком временном интервале, скажем, порядка δt (см. фиг. 27 и 28).

Полный инфинитезимальный пропагатор (верхняя часть фиг. 27) соответствует сумме пропагаторов для всех диаграмм с любым числом линий взаимодействия слева (фиг. 32, а) и любым числом линий взаимодействия справа (фиг. 32, б). Однако сумма пропагаторов для всех диаграмм на фиг. 32, б представляет собой полную амплитуду рассеяния двух частиц с данным законом взаимодействия, а сумма диаграмм на фиг. 32, а представляет комплексно сопряженную величину. Поскольку полный инфинитезимальный пропагатор есть произведение пропагаторов для фиг. 32, а и б, он равен сечению рассеяния. Таким образом, мы получаем точное сечение вместо борновского приближения, входящего в (14.6).



Фиг. 32.

Приложение

Докажем, что

$$[A, e^{-\beta H}] = -e^{-\beta H} \int_0^\beta e^{\lambda H} [A, H] e^{-\lambda H} d\lambda. \quad (\text{П. 1})$$

Пусть

$$c(\beta) = [A, e^{-\beta H}] = Ae^{-\beta H} - e^{-\beta H}A,$$

а $D(\beta)$ — правая часть (П. 1).

Очевидно, что

$$c(0) = D(0) = 0.$$

Если наряду с этим мы сможем доказать, что $D(\beta)$ и $c(\beta)$ удовлетворяют одному и тому же дифференциальному уравнению первого порядка, то равенство (П. 1) будет доказано.

Имеем

$$\frac{dD}{d\beta} = HD - e^{-\beta H} e^{\beta H} [A, H] e^{-\beta H},$$

или

$$\frac{dD}{d\beta} = HD - [A, H] e^{-\beta H}. \quad (\text{П. 2})$$

Вместе с тем

$$\begin{aligned} \frac{dc}{d\beta} &= -AHe^{-\beta H} + He^{-\beta H}A = \\ &= H(e^{-\beta H}A - Ae^{-\beta H}) - (AH - HA)e^{-\beta H} = Hc - [A, H]e^{-\beta H}. \end{aligned} \quad (\text{П. 3})$$

Мы видим, что уравнения (П. 2) для D и (П. 3) для c тождественны; таким образом, c и D удовлетворяют одному и тому же уравнению; условие же $c(0) = D(0) = 0$ означает, что граничные условия для решений (П. 2) и (П. 3) одинаковы. Следовательно, $c = D$ для всех β , что и требовалось доказать.

ЛИТЕРАТУРА

1. Clausius R., Pogg. Ann., **105**, 239 (1859).
2. Clausius R., Pogg. Ann., **100**, 253 (1857).
3. Wiener N., Acta Math., **55**, 117 (1930).
4. Кас М., Trans. Am. Math. Soc., **59**, 401 (1946); **65**, 1 (1949).
5. Montroll E., Comm. Pure Appl. Math., **5**, 415 (1952).
6. Гельфанд И., Яглом А., Успехи матем. наук, **11**, 67 (1956).
7. Феунман Р., Phys. Rev., **91**, 1291 (1953).
8. Montroll E., Ward J., Phys. Fluids, **1**, 55 (1958). (Имеется перевод в сборнике „Вопросы квантовой теории необратимых процессов“, ИЛ, 1961.)
9. Husimi K., Proc. Phys. Math. Soc. Japan, Ser. 2, **22**, 264 (1940).
10. Siegert A., Journ. Chem. Phys., **20**, 572 (1952).
11. Кас М., Probability and Related Topics in Physical Sciences, New York, 1959.
12. Feynman R., Rev. Mod. Phys., **20**, 367 (1948).
13. Феунман Р., Phys. Rev., **76**, 749, 769 (1949). (Имеется перевод в сборнике „Новейшее развитие квантовой электродинамики“, ИЛ, 1954.)
14. Cameron R., Martin W., Bull. Am. Math. Soc., **51**, 73 (1945).
15. Cameron R., Martin W., Trans. Am. Math. Soc., **66**, 253 (1949).
16. Falkoff D., Ann. Phys., **4**, 325 (1958).
17. Bloch C., de Dominicis C., Nucl. Phys., **7**, 459 (1958).
18. Kubo R., Journ. Phys. Soc., **12**, 570 (1957). (Имеется перевод в сборнике „Вопросы квантовой теории необратимых процессов“, ИЛ, 1961.)

19. Kubo R., Yokota M., Nakajima S., Journ. Phys. Soc. Japan, 12, 1203 (1957).
20. Kohn W., Luttinger J., Phys. Rev., 109, 1892 (1958). (Имеется перевод в сборнике „Вопросы квантовой теории необратимых процессов“, ИЛ, 1961.)
21. Lax M., Phys. Rev., 109, 1921 (1958). (Имеется перевод в сборнике „Вопросы квантовой теории необратимых процессов“, ИЛ, 1961.)
22. Callen H., Phys. Rev., 111, 367 (1958).
23. Mori H., Phys. Rev., 112, 1829 (1958).
24. Nakajima S., Progr. Theor. Phys., 21, 948 (1958).
25. Montroll E., Ward J., Physica, 25, 423 (1959). (Имеется перевод в сборнике „Вопросы квантовой теории необратимых процессов“, ИЛ, 1961.)
26. Montroll E., Lectures on Statistical Mechanics of Systems of Interacting Particles (в печати).
27. Fujita S., Ishihara A., Montroll E., Bull. Acad. Roy. Belg., 44, 1006 (1958).
28. Lee T. D., Yang C. N., Phys. Rev., 113, 1165 (1959).
- 29*. Константинов О. В., Перель В. И., ЖЭТФ, 37, 786 (1959); 39, 197 (1960).

Необратимые явления в твердых телах

Ф. ХЕНИН*

§ 1. Введение

В настоящей лекции я хочу остановиться на основных чертах статистической теории необратимых процессов, которая была развита И. Пригожиным и его сотрудниками (Брюссельский университет).

Наша цель состоит в том, чтобы получить уравнения, описывающие необратимые процессы в макроскопических системах, исходя из самых общих основных принципов, т. е. из уравнений механики без привлечения каких-либо вероятностных предположений. Другими словами, нужно решить некоторую задачу N тел. Мы, конечно, найдем не точное решение этой задачи, а лишь асимптотическое — для большого числа степеней свободы N и для времен, больших по сравнению с характеристическими молекулярными временами. Необратимость появится здесь в качестве некоторого характерного свойства макроскопической системы, причем никакие вероятностные гипотезы не будут привлекаться.

Как обычно в статистической механике, мы будем рассматривать некоторый ансамбль. Этот ансамбль характеризуется функцией распределения $\rho(\{p_i\}, \{q_i\}, t)$, где p_i и q_i — канонически сопряженные переменные для i -й степени свободы. При помощи функции распределения мы можем найти значение произвольной макроскопической величины как среднее по фазовому пространству от соответствующей микроскопической величины. Функция распределения ρ подчиняется уравнению Лиувилля

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = L\rho, \quad (1.1)$$

где L означает оператор Лиувилля

$$L = \sum_i \left\{ \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \right\}; \quad (1.2)$$

здесь H — гамильтониан системы.

Уравнение Лиувилля есть точное механическое уравнение, эквивалентное системе канонических уравнений движения. Оно выражает условие сохранения плотности изображающих точек в фазовом пространстве. В силу этого условия интеграл от ρ по фазовому пространству есть постоянная величина, которую мы полагаем равной единице.

* F. Henin (Faculté des Sciences, Brussels University, Brussels).

Будем формально решать это уравнение, принимая во внимание асимптотические условия — большие N и t . Одна из специфических особенностей нашего метода состоит в том, что мы будем рассматривать большей частью не обычное фазовое пространство, а соответствующее фурье-пространство. Это позволит использовать даже в классических задачах методы теории возмущений (диаграммную технику), развитые в квантовой теории поля.

§ 2. Переменные действия и угловые переменные для твердых тел

Здесь мы рассмотрим только случай твердого тела, однако следует заметить, что этот метод был использован и для изучения неидеальных газов. Гамильтониан системы имеет вид

$$H = H_0 + \lambda V, \quad (2.1)$$

где H_0 — часть, соответствующая гармоническим колебаниям, λV — часть, соответствующая ангармоническим колебаниям, и λ — безразмерная постоянная.

Используя нормальные координаты q_k и импульсы \dot{q}_k , член, соответствующий гармоническим колебаниям, можно записать в виде

$$H_0 = \frac{1}{2} M^{(N)} \sum_k \{ |\dot{q}_k|^2 + \omega_k^2 |q_k|^2 \}, \quad (2.2)$$

где k — волновой вектор и поляризация нормального колебания, ω_k — его частота и $M^{(N)}$ — полная масса кристалла. Возмущение V содержит более высокие порядки произведений нормальных координат. Мы ограничимся рассмотрением кубического члена

$$\lambda V = \lambda \sum_{kk'k''} V_{kk'k''} q_k q_{k'} q_{k''}, \quad (2.3)$$

в котором коэффициенты $V_{kk'k''}$ обращаются в нуль в случае несохранения полного волнового вектора

$$V_{kk'k''} \neq 0, \quad \text{если} \quad k + k' + k'' = 0 \quad (2.4)$$

(равенство нулю по модулю вектора обратной решетки).

Вместо q_k и \dot{q}_k мы будем использовать другую систему канонически сопряженных переменных: угловые переменные и переменные действия (J_k , α_k), связанные со старыми следующим образом [1, 2]:

$$q_k = \frac{1}{\sqrt{M^{(N)}}} \sqrt{\frac{J_k}{\omega_k}} \exp[i\alpha_k], \quad (2.5)$$

$$\dot{q}_k = \frac{i}{\sqrt{M^{(N)}}} \sqrt{\omega_k J_k} \exp[i\alpha_k]. \quad (2.6)$$

Эти переменные имеют то преимущество, что угловые переменные являются циклическими координатами по отношению к H_0 . В самом деле,

$$H_0 = \sum_k \omega_k J_k \quad (2.7)$$

и

$$\lambda V = \lambda \sum_{kk'k''} V_{k'kk''} \left(\frac{J_k J_{k'} J_{k''}}{\omega_k \omega_{k'} \omega_{k''}} \right)^{1/2} \exp [i(\alpha_k + \alpha_{k'} + \alpha_{k''})]. \quad (2.8)$$

§ 3. Представление взаимодействия

Оператор Лиувилля L также можно записать в виде суммы двух членов

$$L = L_0 + \lambda \delta L, \quad (3.1)$$

$$L_0 = \sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k} \frac{\partial}{\partial \alpha_k} = \sum_k \omega_k \frac{\partial}{\partial \alpha_k}, \quad (3.2)$$

$$\delta L = \sum_k \left\{ \frac{\partial V}{\partial J_k} \frac{\partial}{\partial \alpha_k} - \frac{\partial V}{\partial \alpha_k} \frac{\partial}{\partial J_k} \right\}. \quad (3.3)$$

Функции $(2\pi)^{-N/2} \exp \left[i \sum_k n_k \alpha_k \right]$ образуют полную систему собственных функций невозмущенного оператора Лиувилля L_0 . Им соответствуют собственные значения $\left(i \sum_k n_k \omega_k \right)$. Функцию распределения можно разложить следующим образом [1, 2]:

$$\rho(\{J_k\}, \{\alpha_k\}, t) = (2\pi)^{-N/2} \sum_{\{n_k\}} \rho_{\{n_k\}}(\{J_k\}, t) \exp \left[i \sum_k n_k (\alpha_k - \omega_k t) \right]. \quad (3.4)$$

Совокупность коэффициентов $\rho_{\{n_k\}}$ образует представление взаимодействия для функции распределения ρ . Разложение (3.4) представляет собой в то же время разложение ρ в ряд Фурье по угловым переменным.

Легко показать, что уравнения движения для коэффициентов Фурье $\rho_{\{n_k\}}$ имеют вид

$$\frac{\partial \rho_{\{n_k\}}}{\partial t} = \lambda \sum_{\{n'_k\}} \exp \left[i \sum_k (n_k - n'_k) \omega_k t \right] \langle \{n_k\} | \delta L | \{n'_k\} \rangle \rho_{\{n'_k\}}(t). \quad (3.5)$$

где оператор

$$\langle \{n_k\} | \delta L | \{n'_k\} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^N} \int \dots \int_0^{2\pi} (d\alpha_k)^N \exp \left[-i \sum_k n_k \alpha_k \right] \delta L \exp \left[i \sum_k n'_k \alpha_k \right]. \quad (3.6)$$

§ 4. Физический смысл фурье-компонент

Коэффициенты Фурье функции распределения имеют определенный физический смысл. Например, коэффициент $\rho_{\{0\}}$, для которого все n'_k равны нулю, представляет собой функцию распределения нормальных колебаний по переменным действия (т. е. по энергиям). Другим примером является совокупность коэффициентов Фурье, характеризующая однородную систему. В этом случае не обращаются в нуль только те компоненты, которые удовлетворяют условию $\sum_k k n_k = 0$. Это легко показать, если учесть, что свойства системы не изменяются при трансляциях.

В качестве примеров можно назвать также системы коэффициентов Фурье, определяющие приведенные функции распределения для конечного числа степеней свободы. Например, приведенная функция распределения для одного нормального колебания k полностью определяется системой коэффициентов $\rho_{\{n_l=0\}, n_k}$. Такие приведенные функции распределения играют весьма существенную роль в теории. Действительно, только эти функции необходимы для расчета макроскопических свойств. Для этих функций мы и получим необратимые уравнения.

§ 5. Формальное решение уравнения Лиувилля

Систему уравнений (3.5) можно формально решить при помощи итераций [1]. Первые члены этого решения имеют вид

$$\begin{aligned} \rho_{\{n_k\}}(t) = & \rho_{\{n_k\}}(0) + \lambda \sum_{\{n'_k\}} \int_0^t dt_1 \exp \left[i \sum_k (n_k - n'_k) \omega_k t_1 \right] \times \\ & \times \langle \{n_k\} | \delta L | \{n'_k\} \rangle \rho_{\{n'_k\}}(0) + \lambda^2 \sum_{\{n'_k\}} \sum_{\{n''_k\}} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \times \\ & \times \exp \left[i \sum_k (n_k - n'_k) \omega_k t_1 \right] \exp \left[i \sum_k (n'_k - n''_k) \omega_k t_2 \right] \times \\ & \times \langle \{n_k\} | \delta L | \{n'_k\} \rangle \langle \{n'_k\} | \delta L | \{n''_k\} \rangle \rho_{\{n''_k\}}(0) + \dots \quad (5.1) \end{aligned}$$

Теперь мы должны изучить асимптотическое поведение этого ряда, принимая во внимание предельные условия: а) большое число степеней свободы ($N \rightarrow \infty$); б) малое взаимодействие (λ мало); в) большие времена наблюдения, так что $\lambda^2 t$ конечно¹⁾.

Каждый член ряда (5.1) состоит из множителей двух типов: а) произведения матричных элементов δL на осциллирующие временные множители; б) начального значения фурье-компонент.

Время t фигурирует только в членах первого типа, тогда как число степеней свободы и λ могут появляться в членах обоих типов.

§ 6. Диаграммы

Рассмотрим сначала произведения матричных элементов и их временную зависимость. На первый взгляд уравнения (3.6) связывают все коэффициенты Фурье. Однако это не так, ибо большинство матричных элементов $\langle \{n_k\} | \delta L | \{n'_k\} \rangle$ обращается в нуль. В самом деле, рассматривая (3.6), (3.3) и (2.8), мы видим прежде всего, что отличны от нуля только те матричные элементы, для которых три из чисел n и n' различны, причем их разность составляет ± 1 ²⁾.

Кроме того, вследствие наличия коэффициентов $V_{kk'k''}$ должен сохраняться полный волновой вектор:

$$\left. \begin{array}{l} \langle \{n_k\} | \delta L | \{n'_k\} \rangle \neq 0, \\ \text{если } n_k - n'_k = \pm 1, \quad n_{k'} - n'_{k'} = \pm 1, \quad n_{k''} - n'_{k''} = \pm 1, \\ \text{все остальные } n_l = n'_l \text{ и если } \pm k \pm k' \pm k'' = 0. \end{array} \right\}. \quad (6.1)$$

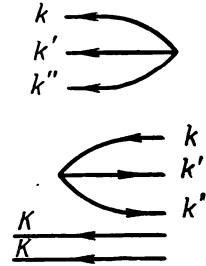
Поэтому коэффициент $\rho_{\{0\}}$, например, связан лишь с теми коэффициентами Фурье, которые описывают угловые корреляции между $3n$ нормальными колебаниями, причем эти $3n$ нормальных колебаний можно разбить на n групп по три колебания, для которых суммарный волновой вектор обращается в нуль.

Условия (6.1) весьма сходны с условиями, возникающими при изучении квантовомеханической задачи о взаимодействии в твердых

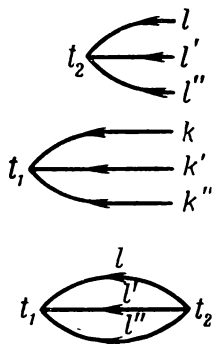
¹⁾ Условия „б“ и „в“ в сущности означают, что мы рассматриваем изменение системы за время порядка времени релаксации $t_r \sim \lambda^{-2}$, которое предполагается, однако, значительно большим, чем любое характеристическое молекулярное время, например время соударения или взаимодействия t_c , имеющее в твердых телах с негармоническим взаимодействием порядок ω_D^{-1} , где ω_D — дебаевская частота. — *Прим. авт. к русск. изд.*

²⁾ Это следует из условий вещественности.

телах. С чисто формальной точки зрения мы могли бы сказать, что n_k ведут себя как числа фононов, а k — как импульсы. Хотя эта аналогия и является формальной, она оказывается весьма полезной. Диаграммная техника, развитая в квантовой теории поля, может быть легко применена к нашей классической задаче. В самом деле, каждому исчезающему матричному элементу $\langle \{n_k\} | \delta L | \{n'_k\} \rangle$ мы можем сопоставить некоторую диаграмму. Прежде всего нам надо установить соответствие между каждым числом n_k и системой n_k линий со стрелками, направленными влево или вправо в зависимости от того, является ли число n_k положительным или отрицательным (различие между положительными и отрицательными n_k носит тот же характер, что и различие между частицами и дырками). На фиг. 1 изображено несколько примеров таких линий.



Фиг. 1.



Фиг. 2.

Хотя наши диаграммы аналогичны диаграммам, рассматриваемым в квантовой теории, мы не должны забывать, что эта аналогия носит чисто формальный характер. В самом деле, в наших диаграммах линии представляют не частицы и дырки, а угловые корреляции между нормальными колебаниями. Вершина диаграммы соответствует возникновению или уничтожению таких угловых корреляций.

Легко видеть, что в уравнения (5.1) входят не только матричные элементы от δL , но и множители, зависящие от времени. Согласно условию (6.1), такие множители имеют вид

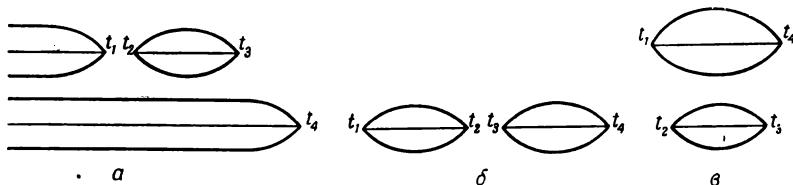
$$\exp [i (\pm \omega_k \pm \omega_{k'} \pm \omega_{k''}) t_j],$$

где k , k' и k'' соответствуют нормальным колебаниям, для которых n меняется в результате взаимодействия. Очевидно, такой множитель тоже изображается диаграммой.

Член в (5.1), пропорциональный λ^n , может быть представлен диаграммой с n вершинами, причем эти вершины упорядочены во времени справа налево. Такие диаграммы могут содержать диагональные части. Рассмотрим, например, случай $n=2$. При этом диаграммы могут быть диагональными или недиагональными, как показано на фиг. 2. В случае членов более высоких порядков диаграммы могут одновременно содержать диагональные и недиагональные части. В качестве примера на фиг. 3 приведены некоторые диаграммы четвертого порядка.

Диагональные части играют важную роль в асимптотических

вычислениях. Это обусловлено тем, что они приводят к компенсации осциллирующих временных множителей, в результате чего могут возникнуть множители, пропорциональные некоторой степени времени t . Недиagonalные же переходы никогда не приведут



Ф и г. 3.

к появлению таких множителей. Например, для двух диаграмм фиг. 2 мы имеем соответственно следующие интегралы: для недиагонального случая

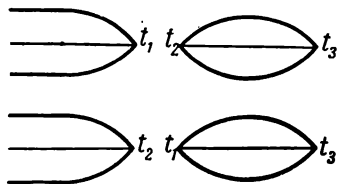
$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \exp [i\alpha t_1] \exp [i\beta t_2]$$

и для диагонального случая

$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \exp [-i\beta (t_1 - t_2)];$$

здесь $\alpha = -(\omega_k + \omega_{k'} + \omega_{k''})$ и $\beta = -(\omega_l + \omega_{l'} + \omega_{l''})$.

Первый интеграл приводит асимптотически лишь к постоянным членам, тогда как второй дает



Ф и г. 4.

пропорциональный t . Вообще говоря, можно связать структуру диаграммы с ее временной зависимостью. Точнее говоря, мы можем определить, какова наивысшая степень t , связанная с данной диаграммой. Мы не будем рассматривать здесь этот вопрос более подробно, но можем сказать, что существенную роль играет расположение недиагональных переходов. Так, осциллирующие множители, связанные с недиагональными переходами, могут препятствовать появлению t -множителей. В этом легко убедиться, вычислив интегралы, соответствующие диаграммам фиг. 4.

Как бы то ни было, любой вклад произведения матричных элементов имеет вид $\lambda^r (\lambda^2 t)^m$, где $r + 2m = n$ — число матричных элементов в произведении. Некоторые из этих величин умножаются еще на временные осциллирующие множители, соответ-

ствующие свободным функциям распространения для корреляций (корреляционным пропагаторам). Так как мы предполагаем, что $\lambda^2 t$ есть конечная величина, вклад произведения матричных элементов имеет величину порядка λ^2 . До сих пор мы ничего не говорили о двоякой роли, которую играет большое число степеней свободы. Прежде всего, каждая диаграмма пропорциональна определенной степени N . Это обусловлено тем, что суммирование по n_k является суммированием по всем возможным процессам, в которых участвуют 3 нормальных колебания. Из большого числа степеней свободы вытекает и гораздо более важное следствие: когда $N \rightarrow \infty$, частотный спектр стремится к непрерывному. Благодаря этому могут выполняться резонансные условия для возникновения $\delta(\omega_k + \omega_{k'} + \omega_{k'})$ в результате интегрирования по времени. Эти резонансные условия, необходимые для получения необратимости, не могли бы выполняться в системе с конечным числом степеней свободы.

§ 7. Начальные условия

Начальное значение фурье-компонент $\rho_{\{n_k\}}$ может зависеть от числа степеней свободы, от постоянной связи λ и от параметра μ , характеризующего порядок величины неоднородностей, существующих в системе. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим равновесное распределение

$$\rho_{\text{равн.}} = A(\lambda) f(H) = A(\lambda) f(H_0 + \lambda V), \quad (7.1)$$

где нормировочная постоянная $A(\lambda)$ дается соотношением

$$\frac{1}{A(\lambda)} = \int \dots \int (dJ d\alpha)^N f(H_0 + \lambda V). \quad (7.2)$$

Разлагая (7.1) в ряд по степеням λ , получаем

$$\rho_{\text{равн.}} = f(H_0) + \lambda V \frac{\partial f}{\partial H_0} + \dots \quad (7.3)$$

Сравнивая теперь это выражение с (3.4), убеждаемся в том, что в состоянии равновесия

$$\rho_{\{0\}}^{\text{равн.}} = O(1), \quad \rho_{1_{k'}, 1_{k'}, 1_{k'}}^{\text{равн.}} = O(\lambda) \quad (7.4)$$

и т. д. (корреляции между $3n$ нормальными колебаниями имеют порядок λ^n). Эти корреляции являются функциями числа степеней свободы, так как от него зависят фурье-компоненты потенциала. Равновесные корреляции также удовлетворяют условию $\sum_k k n_k = 0$, и, следовательно, равновесная функция распределения описывает однородную систему.

Рассмотрим теперь вопрос о выборе начальных условий. Ограничимся однородными системами. Будем предполагать, что при $t=0$ фурье-компоненты имеют тот же порядок величины, что и в состоянии равновесия. Обоснованность такого выбора подтверждается, во-первых, тем, что при этих начальных условиях физические величины, как можно показать, имеют правильный порядок, и, во-вторых, тем, что эти условия выполняются и в любой последующий момент времени (это можно показать, исследуя уравнения движения).

Аналогичные соображения можно использовать и при выборе начальных условий для неоднородных систем.

§ 8. Основное уравнение для слабо связанных однородных систем

Подставляя в (5.1) вклады, вносимые соответствующими диаграммами, и начальные условия, получаем члены, пропорциональные $\lambda^s \mu^m (\lambda^2 t)^n$, которые можно расположить по степеням λ и μ (произведение $\lambda^2 t$ конечно). В силу малости этих параметров мы можем ограничиться членами заданного порядка по λ и μ . Строго говоря, такой способ неприменим при рассмотрении самой функции распределения ρ , так как полученный ряд не является сходящимся относительно числа степеней свободы: большим степеням λ соответствуют большие степени N . Однако можно показать, что для приведенных функций распределения, зависящих от конечного числа степеней свободы, это не имеет места; между тем для расчета макроскопических свойств нам достаточно знать лишь приведенные функции распределения. Тем не менее мы будем ограничиваться членами заданного порядка по λ и μ в самих уравнениях для фурье-компонент $\rho_{\{n_k\}}$, не забывая, что это имеет смысл только в том случае, когда уравнения используются для определения приведенных функций распределения.

Рассмотрим простейший пример: однородные системы со слабым взаимодействием. В этом случае $\mu=0$ и мы должны оставить лишь члены наинизшего порядка, т. е. члены, для которых $s=0$. Используя общие результаты, полученные при помощи диаграммной техники, и начальные условия, выбранные для однородных систем, легко показать, что члены порядка λ^0 войдут только в $\rho_{\{0\}}$, а именно

$$\rho_{\{0\}}(t) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\lambda^2 t)^m}{m!} (\mathcal{G}_0)_2^m \rho_{\{0\}}(0) + O(\lambda^2), \quad \rho_{3n}(t) = O(\lambda^n), \quad (8.1)$$

где $(\mathcal{G}_0)_2$ — самосопряженный дифференциальный оператор второго порядка по переменной действия, связанный с диаграммой \ominus [2].

Дифференцируя (8.1) по времени, получаем основное уравнение для рассматриваемой системы

$$\frac{\partial \rho_{\{0\}}(t)}{\partial t} = \lambda^2 (\mathcal{G}_0)_2 \rho_{\{0\}}(t). \quad (8.2)$$

Это уравнение показывает, что состояние системы необратимо изменяется в направлении к равновесному. Действительно, можно легко получить H -теорему [1]

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \dots \int (dJ)^N \rho_{\{0\}} \ln \rho_{\{0\}} \leq 0. \quad (8.3)$$

Асимптотическое решение (8.2) есть

$$\rho_{\{0\}}(t \rightarrow \infty) = F(H_0), \quad (8.4)$$

т. е. совпадает с функцией равновесного распределения для слабо взаимодействующих систем.

§ 9. Механизм необратимости

Рассмотренный в § 8 простой пример позволяет выяснить сущность механизма необратимости. Прежде всего заметим, что для вывода основного уравнения (8.2) нам не нужна полная система уравнений (3.5). Действительно, с тем же успехом мы могли бы использовать следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial \rho_{\{0\}}}{\partial t} = \lambda \sum_3 \in \rho_3(t), \quad \frac{\partial \rho_3}{\partial t} = \lambda \ni \rho_{\{0\}}(t), \quad (9.1)$$

где \sum_3 означает сумму по всем возможным процессам между тремя нормальными колебаниями, а ρ_3 — корреляцию между ними. Решая (9.1) методом итераций, мы могли бы получить все те же вклады, что и раньше. Система уравнений (9.1) отличается от системы уравнений Лиувилля тем, что в ней мы пренебрегли всеми корреляциями между более чем тремя нормальными колебаниями. Действительно, точные уравнения имеют вид

$$\frac{\partial \rho_{\{0\}}}{\partial t} = \lambda \sum_3 \in \rho_3(t), \quad \frac{\partial \rho_3}{\partial t} = \lambda \ni \rho_{\{0\}}(t) + \lambda \sum_{3'} \bar{\in} \rho_{3,3'}(t). \quad (9.2)$$

Таким образом, в уравнениях Лиувилля коэффициент $\rho_{\{0\}}$ связан с коэффициентом ρ_3 , который в свою очередь связан с $\rho_{\{0\}}$

и ρ_6 . Эту связь можно представить следующим образом:

$$\rho_{\{0\}} \rightleftharpoons \rho_3 \rightleftharpoons \rho_6 \rightleftharpoons \dots$$

Таков механизм обратимого поведения. Для необратимого же поведения мы имеем схему:

$$\rho_{\{0\}} \rightleftharpoons \rho_3 \rightarrow \rho_6 \rightarrow \dots$$

Этот механизм является весьма общим. Мы могли бы рассмотреть другие вопросы: броуновское движение одного нормального колебания, изменение во времени однородной системы в высших порядках по λ и т. д. Механизм необратимости остается одним и тем же: лишь небольшое число фурье-компонент связано между собой. Можно сказать, что обратимость содержится в фурье-компонентах с большим числом исчезающих индексов. Но корреляции, описываемые этими фурье-компонентами, не могут быть обнаружены макроскопическим наблюдателем. Такой наблюдатель заметит лишь необратимые явления. Такого же рода результаты получаются не только для твердых тел, но и для других систем. Они были получены, например, в случае неидеального газа [3].

§ 10. Однородные системы (высшие порядки)¹⁾

При изучении изменения состояния однородных систем в более высоких, но все еще конечных порядках выявляются некоторые новые свойства. Наиболее существенное значение имеет тот факт, что сами фурье-компоненты уже не подчиняются простым уравнениям типа (8.2).

Как мы говорили выше, временная зависимость наиболее общей диаграммы тесно связана с ее структурой. Существуют два различных класса диаграмм, которые дают асимптотический вклад. Один класс составляют диаграммы, которые заканчиваются диагональным переходом и в которых корреляции, описываемые конечным состоянием $\{n_k\}$, не играют особой роли. Другой класс составляют диаграммы, оканчивающиеся недиагональным переходом, при котором порождается по крайней мере одна корреляция, описываемая состоянием $\{n_k\}$. Входящие в (3.4) фурье-компоненты

¹⁾ В последнее время достигнуты большие успехи в изучении поведения систем с точностью до высших порядков по константе связи. Наиболее изящным способом рассмотрения этой проблемы является использование метода резольвенты. Ситуация особенно проста, когда все характеристические молекулярные времена (время взаимодействия, время распространения корреляций и т. д.) значительно меньше времени релаксации. Подробное изучение этого вопроса проводится в работе [8]. — *Прим. авт. к русск. изд.*

можно соответственно разбить на две части:

$$\rho_{\{n_k\}}(t) \exp \left[-i \sum_k n_k \omega_k t \right] = \rho'_{\{n_k\}}(t) \exp \left[-i \sum_k n_k \omega_k t \right] + \rho''_{\{n_k\}}. \quad (10.1)$$

Функции $\rho'_{\{n_k\}}(t)$ содержат все диаграммы первого класса, которые вносят вклад выбранного порядка по λ (асимптотически). Можно показать, что они подчиняются простым диагональным уравнениям

$$\frac{\partial \rho'_{\{n_k\}}(t)}{\partial t} = \mathcal{G}_{\{n_k\}} \rho'_{\{n_k\}}(t), \quad (10.2)$$

где $\mathcal{G}_{\{n_k\}}$ — не зависящий от времени дифференциальный оператор.

Наоборот, функции $\rho''_{\{n_k\}}$ не удовлетворяют диагональным уравнениям. Однако их можно выразить через функции $\rho'_{\{n_k\}}$:

$$\rho''_{\{n_k\}}(t) = \sum_{\{n'_k\}} \mathcal{G}_{\{n'_k\}} \rho'_{\{n'_k\}}(t). \quad (10.3)$$

Операторы в правой части (10.3) не диагональны, $\sum_{\{n'_k\}}$ означает

суммирование по всем состояниям $\{n'_k\}$, описывающим корреляции более низкого порядка, чем $\{n_k\}$, между нормальными колебаниями.

Разбиение (10.1) имеет определенный физический смысл. Функции $\rho'_{\{n_k\}}$ представляют собой вклад, вносимый в изменение $\rho_{\{n_k\}}$ процессами рассеяния нормальных колебаний, тогда как $\rho''_{\{n_k\}}$ описывают вклад, обусловленный прямым механическим взаимодействием между нормальными колебаниями, входящими в конечное состояние.

Мы можем обобщить сформулированную выше H -теорему. Действительно, для времен, превышающих время релаксации, имеем

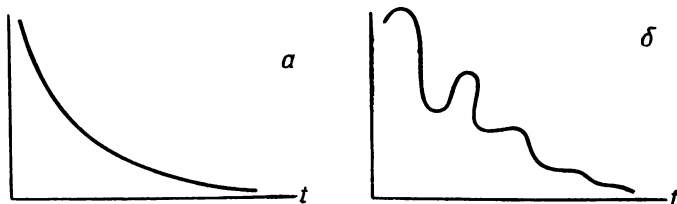
$$\begin{aligned} \rho'_{\{n_k\}}(t \rightarrow \infty) &\rightarrow 0 \quad \text{при} \quad \{n_k\} \neq \{0\}, \\ \rho_{\{0\}}(t \rightarrow \infty) &\rightarrow f(H_0) + \lambda^2 \dots \end{aligned} \quad (10.4)$$

Поэтому функции $\rho''_{\{n_k\}}(t \rightarrow \infty)$ имеют вид

$$\rho''_{\{n_k\}}(t \rightarrow \infty) = \mathcal{G}_{\{n_k\}} \{f(H_0) + \lambda^2 + \dots\}. \quad (10.5)$$

Для твердого тела нам удалось показать, что вплоть до порядка λ^2 выражения (10.4) и (10.5) приводят к правильному

равновесному распределению в соответствующем порядке по λ . Вследствие математической сложности вводимых операторов мы не могли обобщить доказательство на высшие степени λ . Однако, используя подобный же формализм при изучении газов [7], удалось доказать полную H -теорему, т. е. показать, что (10.4) и (10.5) обеспечивают достижение системой равновесного распределения в любом конечном порядке по λ .



Фиг. 5.

Тот факт, что сами функции $\rho_{\{n_k\}}$ не удовлетворяют простым диагональным уравнениям вида (10.2), определенным образом сказывается на характере стремления системы к равновесному состоянию.

В случае слабого взаимодействия функция распределения по переменным действия монотонно убывает, стремясь к своему равновесному значению (фиг. 5, *a*). В случае более сильного взаимодействия на экспоненциальный спад налагаются экспоненциально затухающие колебания (фиг. 5, *b*).

Теперь мы имеем дело уже не с марковскими процессами, как это было в случае слабого взаимодействия. Поведение системы является совершенно иным, однако его можно предугадать.

Это было сделано Олдером и Вейнрайтом [4], которые с помощью электронных счетных машин получили зависимость от времени автокорреляционной функции скоростей для системы, представляющей собой совокупность 100 твердых сфер. Эта функция имеет такие же затухающие колебания, как описанная нами ¹⁾.

¹⁾ Этот немарковский характер уравнений эволюции означает, что изменение функции распределения в некоторый заданный момент времени зависит от предыстории системы. Однако интервал времени, характеризующий „память“ системы, имеет порядок времени взаимодействия. Поэтому немарковский характер уравнений следует учитывать лишь при рассмотрении процессов, быстро меняющихся за этот промежуток времени. — *Прим. авт. к русск. изд.*

§ 11. Сравнение со стохастической теорией

Сравнение со стохастической теорией легче всего провести, рассматривая броуновское движение осциллятора, как это сделал Мазур [5] для слабого взаимодействия. Уравнения движения для приведенной функции распределения в случае броуновского движения осциллятора в системе со слабым взаимодействием суть уравнения Фоккера — Планка, описывающие в пространстве переменных x и v гауссов марковский процесс. Эти уравнения находятся в полном согласии с результатами стохастической теории для сильно затухающего осциллятора, что не удивительно, так как и те и другие соответствуют одному и тому же предельному случаю, когда характеристические молекулярные времена значительно меньше времени релаксации, т. е. когда

$$\frac{1}{\omega} \ll \frac{1}{\lambda^2}. \quad (11.1)$$

Если это условие не выполняется, то необходимо учитывать члены более высоких порядков и процессы уже нельзя считать марковскими.

ЛИТЕРАТУРА

1. Prigogine I., Brout R., Physica, **22**, 621 (1956).
2. Prigogine I., Philippot J., Physica, **23**, 569 (1957).
3. Prigogine I., Balescu R., Physica, **25**, 281, 302 (1959).
4. Alder J., Wainwright T., Proceedings of the International Symposium on Transport Processes in Statistical Mechanics, New York, 1958.
5. Mazur P., Physica, **25**, 149 (1959).
6. Prigogine I., Henin F., Journ. Math. Phys., **1**, 349 (1960).
7. Andrews F., Henin F., Résibois P., Journ. Math. Phys., **2**, 68 (1961).
8. Prigogine I., Non Equilibrium Statistical Mechanics, New York, 1962 (в печати).
9. Prigogine I., Résibois P., Physica, **27**, 629 (1961).
10. Résibois P., Physica, **27**, 541 (1961).
11. Prigogine I., Balescu R., Henin F., Résibois P., Physica, **26**, 36 (1960).
12. Fujita S., Physica, **23** (1962) (в печати).

Примечание. В статье [10] содержится подробное рассмотрение метода резольвенты в случае классических и квантовых газов; в статье [11] дается общая характеристика теории, развитой Пригожиным с сотрудниками; в работе [12] проводится сравнение теории ван Хова с теорией, изложенной в настоящей лекции.

Квантовая теория необратимых процессов

С. НАКАДЖИМА*

§ 1. Механические движущие силы

В настоящей лекции мне хотелось бы дать краткое изложение основных идей метода Кубо¹⁾. Я начну с рассмотрения случая необратимых процессов, вызванных механическими движущими силами.

Например, прикладывая электрическое поле к системе электронов в металле, мы получаем отклонение от состояния равновесия, в результате чего возникает электрический ток. Эмпирически установлено, что ток является линейной функцией поля, если оно достаточно слабо. Учитывая возможное запаздывание во времени, пишем

$$I(t) = \int_{-\infty}^t dt' \varphi(t - t') E(t'). \quad (1.1)$$

Экспериментально измеряется не функция реакции $\varphi(t)$, а ее фурье-образ, т. е. зависящая от частоты проводимость. Написав соотношение (1.1), мы предположили, что в системе при $t = -\infty$ отсутствовали поля и токи. Чтобы удовлетворить этому начальному условию, можно взять синусоидальное поле в виде

$$E(t) = E \exp[\alpha t - i\omega t], \quad \alpha \rightarrow +0.$$

Подставляя это выражение в (1.1), получаем закон Ома $I(t) = \sigma(\omega) E(t)$, где

$$\sigma(\omega) = \lim_{\alpha \rightarrow +0} \int_0^{\infty} dt \exp[-\alpha t + i\omega t] \varphi(t). \quad (1.2)$$

В методе Кубо мы ограничиваемся этим свойством линейности. Тем самым проблема очень упрощается и мы можем развить весьма общий метод. Нас не интересует, например, вопрос о выделении джоулева тепла, поскольку оно представляет собой квадратичный эффект. Надо найти лишь функцию реакции $\varphi(t)$, имеющую следующий простой смысл. Предположим, что при-

* S. Nakajima (Physical Institute, Nagoya University, Nagoya).

¹⁾ Подробнее см. лекции Р. Кубо, помещенные в дополнении. — *Прим. ред.*

ложен некоторый импульс $E(t) = a\delta(t)$. Тогда (1.1) дает

$$I(t) = \begin{cases} 0 & \text{для } t < 0, \\ a\varphi(t) & \text{для } t > 0. \end{cases} \quad (1.3)$$

Так как в этом случае система не испытывает внешних воздействий в течение времени от $t = -\infty$ до $t = -0$, мы можем считать¹⁾, что при $t = -0$ система находится в состоянии равновесия, которое характеризуется статистическим оператором

$$\rho(-0) = \rho_0 \equiv \frac{\exp[-\beta H]}{\text{Sp} \exp[-\beta H]}, \quad (1.4)$$

где H — гамильтониан системы в отсутствие поля. Проинтегрируем теперь уравнение движения

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = i[H, \rho(t)] + iea\delta(t)[x, \rho(t)]$$

в пределах от $t = -0$ до $t = +0$. Так как нас интересует линейный случай, мы можем, выполняя интегрирование, заменить $\rho(t)$ во втором члене в правой части его начальным значением (1.4); при этом получаем

$$\rho(+0) = \rho_0 + iea[x, \rho_0].$$

При $t > 0$ система снова предоставляется сама себе, так что находим

$$\Delta\rho(t) \equiv \rho(t) - \rho_0 = iea \exp[-iHt][x, \rho_0] \exp[iHt]. \quad (1.5)$$

В соответствии с (1.3) функция реакции $\varphi(t)$ является средним от оператора тока $j = ex$, определяемым с помощью (1.5) ($a = 1$)

$$\begin{aligned} \varphi(t) &= ie \text{Sp} \exp[-iHt][x, \rho_0] \exp[iHt] j = \\ &= \int_0^\beta d\lambda \text{Sp} \{ \rho_0 j j(t + i\lambda) \}. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Это и есть общая формула Кубо.

§ 2. Методы вычисления кинетических коэффициентов

Как мы видели, пока мы рассматриваем линейные коэффициенты переноса, метод Кубо является прямым и весьма общим. Задача, таким образом, сводится к отысканию методов расчета коэффициентов в частных случаях. Как уже указывалось в лекциях проф. Монролла, теперь имеются существенные достижения и в этом отношении. Здесь я хочу лишь показать, в какой

¹⁾ Система предполагается эргодической.

связи изложенный метод находится с обыкновенной кинетической теорией Больцмана — Блоха.

Введем, прежде всего, линейный оператор L , определяемый соотношением

$$L \cdot f \equiv [H, f],$$

где f — некоторая квантовомеханическая переменная. При помощи этого оператора, полагая $a = 1$, можно записать (1.5) в виде

$$\Delta\rho(t) = \exp[-iLt]\rho_a, \quad \rho_a = ie[x, \rho_0]. \quad (2.1)$$

Для образа Лапласа

$$\Delta\rho(s) = \int_0^\infty dt \exp[-st] \Delta\rho(t), \quad \text{Re } s > 0$$

получим уравнение

$$(s + iL) \Delta\rho(s) = \rho_a. \quad (2.2)$$

Предположим теперь, что наш гамильтониан состоит из члена H_0 , соответствующего свободным частицам, и члена H_1 , учитывающего взаимодействие. Соответственно оператор L разбивается на $L_0 + L_1$. Выберем такое представление $|k\rangle$, что

$$H_0|k\rangle = \omega_k|k\rangle. \quad (2.3)$$

Предположим, что оператор тока j также диагонален по отношению к (2.3). Тогда статическая проводимость запишется в виде

$$\begin{aligned} \sigma(0) &= \lim_{\alpha \rightarrow +0} \int_0^\infty dt \exp[-\alpha t] \text{Sp} \{ \Delta\rho(t) j \} = \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow +0} \sum_k \langle k | \Delta\rho(s = \alpha) | k \rangle \langle k | j | k \rangle. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Таким образом, нам следует найти лишь образ Лапласа для $\Delta\rho$. Беря диагональную и недиагональную части уравнения (2.2), мы получаем два уравнения, из которых исключаем недиагональную часть. В результате получаем формальное решение для диагональной части. Оно имеет вид

$$sP(s) - DL_1 \frac{1}{s + iL_0 + iNL_1} L_1 P(s) = D \left(1 - \frac{1}{s + iL_0 + iNL_1} N \right) P_a; \quad (2.5)$$

здесь

$$P = D \cdot \Delta\rho,$$

а операторы D и N определяются соотношениями:

$$\begin{aligned} \langle k' | D \cdot f | k'' \rangle &= \delta_{k'k''} \langle k' | f | k' \rangle, \\ N &= I - D. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Используем разложение

$$\frac{1}{s + iL_0 + iNL_1} = \frac{1}{s + iL_0} - \dots \quad (2.7)$$

Диагональная часть P с точностью до членов первого порядка удовлетворяет соотношению

$$sP(s) - DL_1 \frac{1}{s + iL_0} L_1 P(s) = D\rho_a.$$

Используя явное матричное представление, получаем

$$sP_k(s) - \sum_{k'} \frac{2s}{s^2 + (\omega_k - \omega_{k'})^2} |\langle k|H_1|k' \rangle|^2 (P_{k'}(s) - P_k(s)) = \langle k|\rho_a|k \rangle. \quad (2.8)$$

где $P_k = \langle k|P|k \rangle$. Статическая проводимость дается теперь соотношением

$$\sigma(0) = \sum_k \langle k|j|k \rangle P_k(+0), \quad (2.9)$$

причем $P_k(+0)$ удовлетворяет уравнению

$$2\pi \sum_{k'} |\langle k|t|H_1|k' \rangle|^2 \delta(\omega_k - \omega_{k'}) (P_{k'}(+0) - P_k(+0)) = \langle k|\rho_a|k \rangle. \quad (2.10)$$

Это уравнение есть уравнение Больцмана — Блоха, где для члена, связанного с рассеянием, взято приближение Борна.

Мы видим, таким образом, что обычная кинетическая теория представляет собой не что иное, как низший порядок некоторого разложения нашей общей формулы. Естественно поставить вопрос о существовании значительно более общего и эффективного метода рассмотрения этой задачи. Такой метод, действительно, существует, как показано в работах проф. Монролла и Мартина и Швингера.

§ 3. Термические движущие силы

Необратимые процессы могут быть вызваны также термическими движущими силами типа градиентов концентрации и температуры. В противоположность случаю механических движущих сил мы не можем выразить термические движущие силы в виде определенного гамильтониана. Кубо, Йокота и Накаджима¹⁾ указали способ, при помощи которого можно обойти эту трудность. Они предложили воспользоваться фундаментальным предположением, сделанным Онсагером при выводе его знаменитого закона взаимности и заклю-

¹⁾ Kubo R., Yokota M., Nakajima S., Journ. Phys. Soc. Japan, 12, 1203 (1957). — *Прим. ред.*

чающимися в том, что среднее затухание спонтанных флуктуаций подчиняется макроскопическому закону необратимых процессов.

Я воспользуюсь этим предположением для случая самодиффузии электронов. Возьмем фурье-компоненту электронной плотности

$$n_q = \sum_{j=1}^N \exp[iq \cdot x_j], \quad q \neq 0.$$

Пусть при $t = 0$ имеется некоторое отклонение от состояния равновесия, причем задано определенное значение среднего $\langle n_q \rangle$. Представим отклонение с помощью распределения для обобщенного канонического ансамбля

$$\rho_L = \exp \left[\Omega - \beta H + \sum_q \xi_q n_{-q} \right];$$

здесь Ω — нормировочная постоянная, а ξ_q — фурье-компоненты химического потенциала, определяемого таким образом, чтобы получить заданное среднее значение $\langle n_q \rangle$. В первом порядке по ξ_q имеем

$$\Delta \rho_L \equiv \rho_L - \rho_0 \approx \sum_q \xi_q \int_0^\infty \frac{d\lambda}{\beta} \rho_0 n_{-q}(-i\lambda). \quad (3.1)$$

Исходя из этого начального распределения, найдем отклонение в момент времени t

$$\Delta \rho(t) = \exp[-iLt] \Delta \rho_L = \Delta \rho_L + \int_0^t dt' \frac{\partial}{\partial t'} (\exp[-iLt'] \Delta \rho_L). \quad (3.2)$$

Обозначим фурье-компоненту плотности тока через

$$j_q = \frac{e}{2} \sum_{j=1}^N (\dot{x}_j \exp[iq \cdot x_j] + \exp[iq \cdot x_j] \dot{x}_j).$$

Система стремится достичь состояния истинного равновесия, но этот процесс занимает большой промежуток времени, если система имеет очень большие размеры и велика длина волны q^{-1} флуктуации. Это легко понять, рассматривая фурье-преобразование макроскопического уравнения диффузии

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{n}_q = -q^2 D \bar{n}_q, \quad \bar{n}_q \sim \exp[-q^2 D t], \quad (3.3)$$

где D — коэффициент диффузии.

Предположим теперь, что функция

$$\varphi_q(t) = \int_0^\beta d\lambda \operatorname{Sp} \{ \rho_0 j_{-q}(-i\lambda) j_q(t) \} \quad (3.4)$$

затухает через определенное время (в микроскопическом масштабе). Тогда средний ток

$$\begin{aligned}\langle j_q(t) \rangle &= \text{Sp} (\Delta \rho(t) j_q) = \\ &= \text{Sp} \left(\Delta \rho_L j_q - iq \left(\frac{1}{\beta e} \xi_q \right) \int_0^t dt' \int_0^\beta d\lambda \text{Sp} \{ \rho_0 j_{-q} (-i\lambda) j_q(t) \} \right)\end{aligned}$$

стремится к стационарному пределу

$$\langle j_q(t) \rangle = \text{Sp} \Delta \rho_L j_q - iq \left(\frac{1}{\beta e} \xi_q \right) \int_0^\infty dt' \varphi_q(t') \quad (3.5)$$

и достигнет его прежде, чем уравнение (3.3) изменится скольконибудь заметным образом. Следует упомянуть, что $\varphi_q(t)$ в пределе при $q = 0$ совпадает с рассмотренной ранее функцией реакции.

Далее, в отсутствие магнитного поля или вращения первый член в правой части (3.5) обращается в нуль, так как если произвести обращение времени, то величина n_q останется неизменной, а j_q изменит свой знак. Таким образом, в этом случае имеем стационарный ток

$$\langle j_q(t) \rangle = -iq \left(\frac{1}{\beta e} \xi_q \right) \int_0^\infty dt \varphi(t) = \sigma(0) \left(-iq \frac{1}{\beta e} \xi_q \right). \quad (3.6)$$

Следовательно, градиент химического потенциала полностью эквивалентен электрическому полю. Мы получили известное соотношение Эйнштейна. Проф. Монтролл вывел на основании этого соотношения коэффициент диффузии и получил правильный результат, так как рассматривал случай отсутствия магнитного поля.

Если имеется магнитное поле, то первый член в (3.5), т. е.

$$\frac{1}{\beta} \xi_q \int_0^\beta d\lambda \text{Sp} \{ \rho_0 n_{-q} (-i\lambda) j_q \}, \quad (3.7)$$

не обязательно обращается в нуль. Легко видеть, что ток меняет свой знак при обращении магнитного поля. Другими словами, ток дает вклад в антисимметричную часть коэффициента диффузии, которая теперь уже не удовлетворяет соотношению Эйнштейна. Таким образом, если записать феноменологическое линейное соотношение в виде

$$j_\mu = \sum_\nu \left\{ \sigma_{\mu\nu} E_\nu - e D_{\mu\nu} \frac{\partial \xi}{\partial x_\nu} \right\},$$

то получим

$$\sigma_{\mu\nu}^{(s)} = \beta e^2 D_{\mu\nu}^{(s)},$$

но

$$\sigma_{\mu\nu}^{(a)} \neq \beta e^2 D_{\mu\nu}^{(a)}. \quad (3.8)$$

Этот важный вывод впервые получил Касуйя. Я должен добавить, что разность между величинами, связанными неравенством (3.8), становится заметной лишь при очень низких температурах, поскольку выражение (3.7) обращается в нуль в классическом пределе, а также в пределе высоких температур. Замечу, кроме того, что (3.8) согласуется с термодинамикой, так как антисимметричная часть тока не дает вклада в дивергенцию и, следовательно, в возникновение энтропии. Мне не известны какие-либо эксперименты, подтверждающие или опровергающие этот вывод. Как бы то ни было, мне хочется подчеркнуть, что такая новая возможность возникает только в квантовой статистической теории необратимых процессов; она отсутствует как в феноменологической термодинамике, так и в классической статистической теории.

В заключение хочу заметить, что, хотя мы еще пока и очень далеки от создания полной теории необратимых процессов, в этой области уже достигнут весьма значительный прогресс. В частности, когда рассматриваются линейные коэффициенты переноса, теория находится почти на том же уровне, что и равновесная статистическая механика. Мы имеем как общие формулы для линейных коэффициентов переноса, так и различные методы для их вычисления.

Статистическая механика необратимых процессов

П. МАЗУР*

§ 1. Введение

В своей монографии „Математические основы статистической механики“ Хинчин [1] обсуждает возможность формулировки эргодической теоремы без использования метрической неразложимости фазового пространства механической системы. Он доказывает следующую теорему:

Рассмотрим фазовую функцию $x(t)$, т. е. функцию, зависящую от времени через динамические переменные, определяющие состояние, или фазу системы. Если фазовые корреляционные коэффициенты $\rho(\tau)$, связывающие $x(t)$ и $x(t + \tau)$, обладают свойством $\rho(\tau) \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow \infty$, то функция $x(t)$ есть эргодическая, т. е. ее среднее по времени равно ее фазовому среднему (по поверхности постоянной энергии) для почти всех начальных условий на поверхности постоянной энергии в фазовом пространстве. Фактически для доказательства эргодической теоремы необходимо показать, что корреляционная функция $\rho(\tau)$ ведет себя именно нужным образом. Хинчин приводит интуитивные соображения, подтверждающие такое поведение $x(t)$ для случая, когда $x(t)$ представляет собой фазовую функцию, зависящую от небольшого числа динамических переменных (координат одной молекулы), в системе с очень большим числом степеней свободы, т. е. с очень большим числом молекул. Однако необходимое свойство корреляционной функции является характерным для необратимого процесса, и его следует установить вполне строго, прежде чем доказывать таким путем эргодическую теорему. Мы исследуем здесь возможность обращения теоремы Хинчина, т. е. изучим, когда и при каких дополнительных условиях из эргодического характера фазовой функции следует ее необратимость, выражаемая асимптотическим поведением корреляционной функции $\rho(\tau) \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow \infty$. Это означает, что мы хотели бы изучить возможность получения статистической механики необратимых процессов, исходя из эргодического постулата, точно так же, как это делается в статистической механике равновесных процессов. В этой связи нас не интересует, является ли эргодическое свойство общим динамическим свойством или оно справедливо лишь в том случае, когда

* P. Mazur (Lorentz-Institute, University of Leyden, Leyden).

число степеней свободы механической системы стремится к бесконечности.

Из рассмотрения доказательства теоремы Хинчина ясно, что обратное утверждение в общем случае несправедливо. Можно, однако, показать, что фазовая функция $x(t)$ имеет необратимый характер, если она не только эргодична, но и такова, что совместная функция распределения для $x(t)$ и $x(t + \tau)$ гауссова для микроканонического ансамбля.

Докажем последнее положение, напомним ряд теорем из теории корреляционных функций и стохастических процессов, которые нам будут необходимы. Мы покажем далее, что, применив центральную предельную теорему для зависимых переменных к специальным динамическим функциям (бинарным функциям), можно получить гауссову функцию распределения для совместной вероятности $x(t)$ и $x(t + \tau)$.

§ 2. Корреляционная функция непрерывного стационарного процесса

Рассмотрим стационарный стохастический процесс $x(t)$. Среднее значение и дисперсия для такого процесса не зависят от времени. (Среднее определяется по „ансамблю наблюдений“.) Без ограничения общности будем предполагать, что

$$M \{x(t)\} = 0, \quad (1)$$

где M — математическое ожидание. Процесс нормируется таким образом, что

$$M \{x^2(t)\} = 1. \quad (2)$$

Кроме того, стационарность процесса означает, что корреляционный коэффициент для $x(t)$ и $x(t + \tau)$ является функцией только τ . Следовательно, можно написать

$$M \{x(t) x(t + \tau)\} = \rho(\tau), \quad (3)$$

где $\rho(\tau)$, четная функция от τ , называется корреляционной функцией.

Будем называть процесс непрерывным, если $\rho(+0) = 1$. Для непрерывного стационарного процесса корреляционная функция является непрерывной функцией. Это непосредственно следует из неравенства Шварца.

Хинчин [2] показал, что корреляционную функцию непрерывного стационарного процесса $x(t)$ можно представить в виде интеграла Фурье — Стильтьеса

$$\rho(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \cos \tau \omega dF(\omega), \quad (4)$$

где $F(\omega)$ — неубывающая функция с ограниченной вариацией. Из выражения (4) вытекает, что

$$\rho(0) = F(+\infty) - F(-\infty) = 1, \quad (5)$$

так что $F(\omega)$ является функцией распределения, называемой также спектром процесса.

Используя представление (4), Хинчин [2] установил следующие свойства корреляционной функции непрерывного стационарного процесса:

1) Среднее по времени от $\rho(\tau)$ существует и дается выражением

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \rho(\tau) d\tau = F(0+) - F(0-). \quad (6)$$

2) Функцию $F(\omega)$ можно единственным образом разбить на части:

$$F(\omega) = F_1(\omega) + F_2(\omega), \quad (7)$$

где $F_1(\omega)$ — ступенчатая, а $F_2(\omega)$ — непрерывная функция. Следовательно, можно ввести

$$\rho_1(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \cos \tau \omega dF_1(\omega), \quad (8)$$

$$\rho_2(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \cos \tau \omega dF_2(\omega), \quad (9)$$

так что

$$\rho(\tau) = \rho_1(\tau) + \rho_2(\tau). \quad (10)$$

Функцию $F_1(\omega)$ можно записать в виде

$$F_1(\omega) = \sum_j p_j S(\omega - \omega_j), \quad (11)$$

где $S(\omega - \omega_j)$ — единичная ступенчатая функция [$S(\omega - \omega_j) = 0$ при $\omega < \omega_j$; $S(\omega - \omega_j) = 1$ при $\omega \geq \omega_j$], а p_j — величина скачка $F(\omega)$ при $\omega = \omega_j$. Таким образом, имеем

$$\rho_1(\tau) = \sum_j p_j \int \cos \tau \omega d(\omega - \omega_j) d\omega = \sum_j p_j \cos \tau \omega_j; \quad (12)$$

следовательно, $\rho_1(\tau)$ есть почти периодическая функция, указывающая в некотором смысле на „обратимое“ поведение.

Вместе с тем, учитывая непрерывность $F_2(\omega)$, получаем из (9), что

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \{\rho_2(\tau)\}^2 d\tau = 0. \quad (13)$$

Наоборот, если корреляционная функция $\rho(\tau)$ непрерывного стационарного процесса такова, что среднее по времени от $\{\rho(\tau)\}^2$ обращается в нуль, то спектр $F(\omega)$ должен быть непрерывным.

Действительно, исходя из соотношения (4), можно показать, что

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \{\rho(\tau)\}^2 d\tau = \sum_j [F(\omega_j +) - F(\omega_j -)]^2 = \sum_j p_j^2; \quad (14)$$

это и доказывает сформулированное утверждение.

Формулы (4)–(13) выражают теоремы, доказанные Хинчиным [2].

Далее, Крамер [3] показал, что стационарный стохастический процесс $x(t)$ обладает спектральным представлением

$$x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[it\omega] dz(\omega), \quad (15)$$

где процесс $z(\omega)$ имеет ортогональные (независимые) приращения и где ¹⁾

$$M\{|dz(\omega)|^2\} = dF(\omega). \quad (16)$$

Отсюда можно получить соотношение

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T x(t) dt = z(0+) - z(0-), \quad (17)$$

которое выражает „закон больших чисел“ для стационарного процесса $x(t)$ [2, 4, 5].

§ 3. Эргодические гауссовы процессы

Обратимся теперь к непрерывным стационарным процессам, которые являются также и эргодическими, т. е. к процессам, для которых средние по ансамблю наблюдений (см. § 2) равны средним по времени.

¹⁾ Соотношение (16) является символической записью следующего соотношения:

$$M\{|z(\omega_2) - z(\omega_1)|^2\} = F(\omega_2) - F(\omega_1).$$

Если процесс $x(t)$ является эргодическим, то в соответствии с (1) и (17) имеем

$$z(0+) - z(0-) = 0, \quad (18)$$

или, используя (6) и (16),

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \rho(\tau) d\tau = F(0+) - F(0-) = M\{|z(0+) - z(0-)|^2\} = 0. \quad (19)$$

Следовательно, для эргодического процесса спектр $F(\omega)$ не имеет скачка при $\omega = 0$ [5, 6].

Можно заметить здесь, что (18) следует из (19) (для почти всех практически реализуемых процессов подобного рода), если $\rho(\tau) \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow \infty$; в соответствии с (1) и (17) процесс является тогда эргодическим. Мы получили теорему Хинчина, упоминавшуюся в § 1. Из соотношения (19) вытекает, что обратное утверждение [$\rho(\tau) \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow \infty$] не является в общем случае справедливым для стационарного эргодического процесса.

Мы ограничимся рассмотрением лишь таких процессов, которые являются не только стационарными, эргодическими и непрерывными, но также и гауссовыми. Процесс называется гауссовым, если совместное распределение любой конечной системы x_i гауссово. Для гауссова стационарного процесса $x(t)$ имеем, например,

$$\rho(\tau) = M\{x(t)x(t+\tau)\} = \int \int xx'W(x, x'; \tau) dx dx', \quad (20)$$

$$1 = M\{x^2(t)\} = \int \int x^2W(x, x'; \tau) dx dx' = \int x^2W(x) dx, \quad (21)$$

где

$$W(x, x'; \tau) = \frac{1}{2\pi\{1-\rho^2(\tau)\}^{1/2}} \exp\left[-\frac{x^2 - 2\rho(\tau)xx' + x'^2}{2\{1-\rho^2(\tau)\}}\right], \quad (22)$$

$$W(x) = (2\pi)^{-1/2} \exp\left[-\frac{1}{2}x^2\right]. \quad (23)$$

Рассмотрим процесс $X(t) = x^2(t) - 1$, где $x(t)$ — стационарный эргодический гауссов процесс. Следовательно, процесс $X(t)$ является стационарным и эргодическим (но не гауссовым) со средним значением

$$M\{X(t)\} = 0, \quad (24)$$

и среднеквадратичным отклонением

$$M\{X^2(t)\} = 2. \quad (25)$$

Корреляционная функция для $x(t)$ дается соотношением

$$R(\tau) \equiv M \{X(t)X(t+\tau)\} = \\ = M \{[x^2(t) - 1][x^2(t+\tau) - 1]\} = 2\rho^2(\tau), \quad (26)$$

что следует из гауссова распределения (22).

Процесс $X(t)$ является стационарным и непрерывным [ввиду того, что корреляционная функция $\rho(\tau)$ непрерывна, то же самое можно сказать согласно (26) и про $R(\tau)$]. Следовательно, к нему можно применить различные теоремы § 2. В частности, справедлив „закон больших чисел“ (17), и так как процесс $X(t)$ является эргодическим, мы имеем [см. соотношение (19) для процесса $x(t)$]

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T R(\tau) d\tau = 0. \quad (27)$$

Следовательно, из (27) и (26) следует, что

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \rho^2(\tau) d\tau = 0. \quad (28)$$

Сравнивая этот результат с (14), можно сделать вывод, что спектр $F(\omega)$ непрерывного стационарного гауссова эргодического процесса не имеет разрывов, и поэтому корреляционная функция этого процесса не имеет почти периодических (обратимых) составляющих. Эту теорему впервые получил Маруяма [7] в 1949 г., а также независимо от него Гренандер [8] в 1950 г.

§ 4. Статистическая необратимость стационарного эргодического гауссова процесса

Покажем теперь, что гауссов эргодический процесс, рассмотренный в предыдущем параграфе, необратим. Мы установили, что спектр $F(\omega)$ такого процесса всюду непрерывен. Возможны два различных случая.

Рассмотрим прежде всего случай, когда для всех ω , за исключением, быть может, лишь конечного числа точек, существует непрерывная спектральная плотность

$$f(\omega) = \frac{dF(\omega)}{d\omega}, \quad f(\omega) \geq 0. \quad (29)$$

Тогда в соответствии с соотношением (4) имеем

$$\rho(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) \cos \tau \omega d\omega, \quad (30)$$

отсюда, согласно лемме Римана — Лебега,

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \rho(\tau) = 0. \quad (31)$$

Такое поведение корреляционной функции для больших t уже некоторым образом указывает на необратимую природу рассматриваемого процесса. Из (31) с учетом гауссова характера процесса $x(t)$ следует также, что

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} W(x, x'; \tau) = W(x)W(x'), \quad (32)$$

где $W(x|x'; \tau)$ — совместная функция распределения, $W(x)$ — первая („равновесная“) функция распределения, определенная с помощью (22) и (23). Вводя функцию распределения условной вероятности

$$P(x|x'; \tau) = \frac{W(x, x'; \tau)}{W(x)}, \quad (33)$$

результат (32) можно записать также в виде

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} P(x|x'; \tau) = W(x'). \quad (34)$$

Это означает, что функция распределения условной вероятности стремится к „равновесной“ функции распределения и, следовательно, что начальные условия „забываются“. Такое поведение, очевидно, указывает на статистическую необратимость процесса $x(t)$ ¹⁾.

Условие (34) при учете гауссовой формы для $P(x_0|x; \tau)$ означает, далее, что почти для всех практически реализуемых процессов, для которых при $\tau = 0$ (т. е. в начальный момент) $x_0 \leq x \leq x_0 + dx$, переменная x в момент времени τ окажется (если пренебречь отклонениями порядка среднеквадратичного значения x в состоянии „равновесия“) примерно равна величине

$$\bar{x}^{x_0} = \int x P(x_0|x; \tau) dx \quad (35)$$

и будет стремиться к нулю при $\tau \rightarrow \infty$.

¹⁾ Следует объяснить, почему плотность условной вероятности $P(x|x', \tau)$ была определена в соответствии с (33) для стационарного, или, используя терминологию статистической механики, для равновесного ансамбля. Легко показать [9], что для систем, рассматриваемых в статистической механике, в нестационарном ансамбле, в котором величина X лежит между x_0 и $x_0 + dx_0$ при $t = 0$ и случайна для всех других моментов времени (с тем ограничением, что полная энергия всех членов ансамбля остается неизменной), первая функция распределения $W(x, t)$ совпадает с функцией распределения условной вероятности $P(x_0|x, t)$ [см. (33)], определяемой для микроканонического ансамбля. Следовательно, соотношение (34) означает, что функция распределения $W(x, t)$ для такого нестационарного ансамбля стремится к функции распределения $W(x)$ для стационарного („равновесного“) ансамбля.

Таким образом, статистическая необратимость $x(t)$ с точки зрения любой практической задачи эквивалентна необратимости в макроскопическом смысле.

Вообще говоря, сплошной спектр $F(\omega)$ можно единственным образом разбить на две компоненты:

$$F(\omega) = F_a(\omega) + F_s(\omega). \quad (36)$$

Компонента $F_a(\omega)$ абсолютно непрерывна, а $F_s(\omega)$ называется непрерывной сингулярной компонентой F . Спектр F_s — непрерывный, монотонно неубывающий и постоянный почти всюду; его производная почти всюду обращается в нуль и либо не существует, либо обращается в $+\infty$ „на множестве меры нуль“. Случай абсолютно непрерывного спектра был рассмотрен выше. Таким образом, чтобы полностью исследовать вопрос, мы должны еще рассмотреть случай, когда или весь спектр является сингулярным непрерывным, или когда он содержит сингулярную непрерывную компоненту.

Хотя и существуют сингулярные непрерывные функции $F(\omega)$, для которых справедливы лемма Римана — Лебега и соотношение (31) (а следовательно, и все выводы относительно необратимого характера процесса), однако в общем случае это не имеет места. Тогда имеем вместо (31) лишь более слабые условия (6) и (28):

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \rho(\tau) d\tau = 0, \quad (37)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \rho^2(\tau) d\tau = 0. \quad (38)$$

Если мы, далее, определим совместную вероятность того, что x лежит в интервале $(a, a + \Delta a)$, а спустя время τ — в интервале $(b, b + \Delta b)$

$$W(a \leq x \leq a + \Delta a, \quad b \leq x' \leq b + \Delta b; \tau) =$$

$$= \int_a^{a+\Delta a} \int_b^{b+\Delta b} W(x, x'; \tau) dx dx', \quad (39)$$

и подобным же образом вероятность

$$W(a \leq x \leq a + \Delta a) = \int_a^{a+\Delta a} W(x) dx. \quad (40)$$

то вследствие гауссова характера $W(x, x'; \tau)$ и $W(x)$, учитывая (37) и (38), получаем [7] следующее соотношение:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \{W(a \leq x \leq a + \Delta a, b \leq x' \leq b + \Delta b; \tau)\}^2 d\tau = \\ = W(a \leq x \leq a + da) W(b \leq x' \leq b + db). \quad (41)$$

Следовательно, в этом случае условие (32) необходимо заменить более слабым условием (41). Можно сказать, что условие (41) означает слабую статистическую необратимость процесса: действительно, в этом случае корреляционная функция (или функция распределения вероятности) не имеет почти периодической компоненты.

Случай сингулярного непрерывного спектра был рассмотрен для полноты. Неясно, однако, имеет ли этот тип спектра вообще какой-то физический смысл. Таким образом, если исключить из рассмотрения процессы, имеющие такой непрерывный сингулярный спектр, то можно сделать вывод, что стационарные эргодические гауссовы процессы являются также статистически необратимыми в соответствии с (34).

§ 5. Гауссовы процессы в статистической механике

Обсудим теперь вопрос, в какой степени результаты, полученные в предыдущем параграфе, могут быть применены к статистической механике процессов, зависящих от времени. Обычно при обосновании статистической механики равновесных явлений постулируют, что для изолированных механических систем с заданной энергией рассматриваемые динамические функции являются эргодическими. Этот постулат означает, что среднее по времени от динамических функций почти для всех начальных условий равно их среднему по поверхности постоянной энергии (по микроканоническому ансамблю). Мы обсудим здесь вопрос о том, можно ли построить на этой же основе теорию необратимых процессов. Процессы $x(t)$, рассматриваемые в статистической механике (т. е. зависимость от времени динамических переменных x), являются эргодическими в смысле, указанном в § 3, если символ M , используемый в § 2 и 3, считать обозначением среднего по микроканоническому ансамблю. Кроме того, они являются стационарными в силу стационарности микроканонического ансамбля. Далее, можно предполагать, что для обычных типов гамильтонианов эти процессы удовлетворяют самому слабому требованию относительно непрерывности, т. е. являются непрерывными в среднем. Это эквивалентно предположению, что процессы являются непрерывными в том смысле, что их корреляционные функции всюду непрерывны. Таким образом, если бы нам удалось

установить гауссов характер класса процессов, рассматриваемых в статистической механике, то в соответствии с результатами § 4 этого было бы достаточно, чтобы показать, что такие процессы являются также необратимыми (или по крайней мере слабо необратимыми).

Как известно, для систем с большим числом степеней свободы так называемые аддитивные функции имеют приближенно гауссово распределение вероятности в микроканоническом ансамбле. Для конкретности рассмотрим, например, твердое тело из N частиц (не обязательно с гармоническим взаимодействием) с полной энергией $E_{\text{полн.}}$. Разделим тело на физически малые элементарные области, содержащие достаточно большое число частиц. Тогда вследствие малого радиуса действия сил между частицами мы можем написать в весьма хорошем приближении для почти всех состояний („фаз“) (и темы:

$$E_{\text{полн.}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{полн.}}} E_i. \quad (42)$$

Здесь E_i — энергия малой области, а $n_{\text{полн.}}$ — число областей, на которые мы разбили твердое тело. В соотношении (42) мы пренебрегли энергиями взаимодействия между соседними областями; эти энергии взаимодействия представляют поверхностный эффект и, следовательно, почти для всех фаз системы пренебрежимо малы по сравнению с главными членами E_i .

Рассмотрим, далее, энергию E макроскопически большой части тела

$$E = \sum_{i=1}^n E_i; \quad (43)$$

здесь n обозначает число элементарных областей в этой части. Хинчин [1] показал, что энергия E ведет себя в микроканоническом ансамбле систем с энергией $E_{\text{полн.}}$ по существу как сумма независимых стохастических переменных E_i . Таким образом, в силу справедливости центральной предельной теоремы теории вероятностей энергия E в пределе $n_{\text{полн.}} \rightarrow \infty$, $n \rightarrow \infty$ имеет гауссово распределение:

$$W(E) = (2\pi B)^{1/2} \exp \left[-\frac{(E-A)^2}{2B} \right] + O\left(\frac{1}{n}\right). \quad (44)$$

Здесь A и B — соответственно среднее значение и среднеквадратичное отклонение E в пределе при $n \rightarrow \infty$

$$M\{E\} = A, \quad (45)$$

$$M\{(E-A)^2\} = B. \quad (46)$$

Таким образом, переменная $x = (E - A)/\sqrt{B}$ действительно обладает требуемой первой равновесной функцией распределения вида (23). Вопрос теперь состоит в том, является ли гауссовой и совместная функция распределения

$$W(E, E_\tau) = W(E, E_{i\tau}); \quad (47)$$

здесь E обозначает энергию значительной части системы в некоторый произвольный момент времени t , а E_τ , или E' , — ее значение в момент времени $t + \tau$. Мы должны исследовать совместное распределение двух аддитивных функций

$$E = \sum_{i=1}^n E_i, \quad (48)$$

$$E_\tau = \sum_{i=1}^n E_{i\tau}, \quad (49)$$

где E_i — энергия элементарной области в некоторый произвольный момент времени, а $E_{i\tau}$ — ее энергия спустя время τ . Очевидно, что величины E_i и $E_{i\tau}$ связаны между собой динамикой системы. Однако существуют корреляции и между величинами E_i и $E_{j\tau}$ при $i \neq j$, так как значение энергии в элементарной области i в момент t в какой-то степени определяет (опять-таки через динамические свойства системы) значение энергии в j -й области в момент $t + \tau$. Такие корреляции возникают вследствие взаимодействия между элементарными областями, хотя эти взаимодействия и не дают вклада в энергии E и E_τ . Поэтому E и E_τ нельзя рассматривать как компоненты двумерного стохастического вектора, представляющего собой сумму n независимых двумерных стохастических векторов. Таким образом, мы не можем непосредственно обобщить рассмотрение, приводящее к гауссову распределению (44).

Рассмотрим более подробно взаимную зависимость двух систем переменных E_i и $E_{i\tau}$.

Обозначим условно через y_i совокупность канонических импульсов и координат, определяющих состояние некоторой элементарной области i в произвольный начальный момент времени. Вследствие взаимодействия между элементарными областями энергия $E_{i\tau}$ будет функцией начальных координат и импульсов всех областей в момент τ , тогда как E_i будет функцией только y_i . Мы можем написать

$$E_i = E_i(y_i), \quad (50)$$

$$E_{i\tau} = E_{i\tau}(y_1, y_2, \dots, y_i, \dots, y_{n_{\text{полн.}}}; \tau). \quad (51)$$

Для простоты рассмотрим линейную совокупность элементарных (трехмерных) областей. Введем безразмерное время $\tilde{\tau}$, опре-

деляемое соотношением

$$\tilde{\tau} = \frac{c\tau}{l},$$

где c — скорость звука, а l — линейные размеры элементарной области. Таким образом, грубо говоря, число $\tilde{\tau}$ представляет собой число соседних областей, через которые в определенном районе за время τ распространится произвольное возмущение. Каждой величине τ мы можем поставить в соответствие число $g = \tilde{\alpha}\tilde{\tau}$ (где α — постоянная), так что $E_{i\tau}$ будет зависеть только от начальной системы координат и импульсов y_{i+k} с $k = -g, \dots, -1, 0, 1, \dots, g$ конечного числа соседних областей (без ограничения общности предполагаем, что g — целое число).

Тогда вместо (50) и (51) имеем

$$E_i = E_i(y_i), \quad (52)$$

$$E_{i\tau} = E_{i\tau}(y_{i-g}, y_{i-g+1}, \dots, y_i, y_{i+1}, \dots, y_{i+g}; \tau), \quad (53)$$

где

$$g = \tilde{\alpha}\tilde{\tau} = \frac{ac\tau}{l}. \quad (54)$$

Следовательно, корреляция между E_i и $E_{i\tau}$ исчезает при $j - i > > 2g$.

Существуют обобщения центральной предельной теоремы для случая сумм зависимых величин [10]. Зависимость, предполагаемая в этих теоремах, весьма сходна с зависимостью, описанной выше. В связи с этим имело бы смысл провести точный и детальный анализ применимости таких теорем к настоящей проблеме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хинчин А. Я., Математические основы статистической механики, М., 1947.
2. Хинчин А. Я., Math. Ann., **109**, 604 (1934).
3. Сгамер Н., Ann. Math., **41**, 215 (1940).
4. Neumann J., Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **18**, 70 (1932).
5. Doob J. L., Stochastic Processes, New York, 1952. (Имеется перевод: Дж. Дуб, Вероятностные процессы.)
6. Grenander U., Rosenblatt M., Statistical Analysis of Stationary Time Series, Stockholm, 1956.
7. Maruyama G., Mem. Fac. Sci. Kyusyu Univ., Ser. A, **4**, 45 (1949).
8. Grenander U., Ark. Mat., **1**, 195 (1950).
9. De Groot S. R., Mazur P., Non-equilibrium Thermodynamics, Amsterdam, 1962, Ch. VI.
10. Бернштейн С. Н. Math. Ann., **97**, 1 (1927).

Электрические свойства льда¹

Л. ОНСАГЕР* И М. ДЮПЮИ*

§ 1. Введение

Как известно, вода характеризуется высокой диэлектрической проницаемостью, а водные растворы обладают прекрасными свойствами в смысле электролитической проводимости.

Лед также имеет высокую диэлектрическую проницаемость (более высокую, чем вода при 0°С), возрастающую с понижением температуры; проводимость его меньше проводимости чистой воды. Он значительно менее универсален как растворитель. Проводимость льда является электролитической. Закон Фарадея выполняется для него [1] с точностью до 2%. Кроме того, в кристаллической решетке льда могут двигаться лишь протоны и гидроксильные ионы, поэтому можно считать, что проводимость льда обусловлена движением избыточных протонов и протонных дырок.

Проводимость льда настолько низка, что оказывается возможным измерить эффект насыщения; несколько неожиданные результаты таких измерений привели к необходимости пересмотра нашей точки зрения на поведение зарядов в диэлектриках.

§ 2. Кристаллическая структура и диэлектрическая проницаемость льда

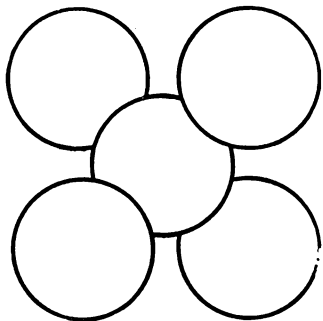
Рентгенографическое исследование кристаллической решетки льда вблизи точки плавления показывает, что она является гексагональной, причем отношение осей близко к значению для структур с плотной упаковкой. Однако лед не представляет собой гексагональную плотно упакованную структуру; каждая молекула воды окружена четырьмя другими молекулами, образующими почти идеальную тетраэдральную конфигурацию, как показано на фиг. 1.

В одной ячейке имеется четыре различным образом ориентированные молекулы. Если считать, что протоны закреплены, то единственным способом размещения, соответствующим известной симметрии решетки, является расположение их на половине расстояния

¹⁾ Подробнее см. статью авторов в книге *Electrolytes*, New York, 1962. — *Прим. авт. к русск. изд.*

* L. Onsager (Sterling Chemistry Laboratory, Yale University, New Haven, Conn). M. Dupuis (Service des Isotopes Stables, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Gif Sur Yvette).

между атомами кислорода. Подобная структура была бы ионной, однако все результаты макроскопического изучения свойств льда опровергают наличие такой структуры. Так, исследование энтропии показывает, что в настоящем случае со статистической точки зрения возможна наивысшая симметрия.



Фиг. 1. Расположение молекул воды в решетке льда.

Остаточную энтропию при 0°K можно вычислить, сравнивая калориметрически измеренную энтропию водяного пара, определяемую соотношением

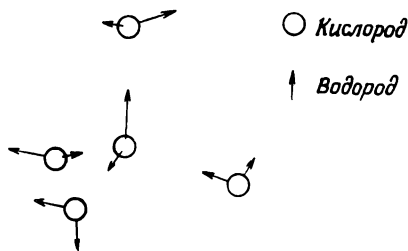
$$S(0) + \int_{\text{(тв. тело)}}^{T(\text{пар})} \frac{dQ}{T},$$

с его энтропией, найденной спектроскопическим путем (для той же температуры). При этом получается, что

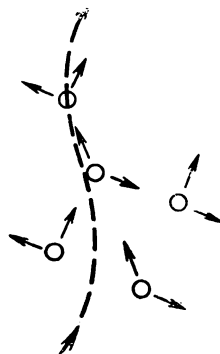
$$S_0 = 0,805 \text{ кал/град} \approx R \lg\left(\frac{3}{2}\right)$$

на 1 г-моль. Эту конфигурационную энтропию можно объяснить с помощью так называемых структур Бернала — Фаулера [2] для льда. Одна из возможных конфигураций изображена на фиг. 2.

Здесь подразумевается, что на конце каждой стрелки расположен протон, а кру-



Фиг. 2. Конфигурация Бернала — Фаулера в решетке льда.



Фиг. 3. Конфигурация Бернала — Фаулера с „нитеями“.

жки соответствуют атомам кислорода. Каждая молекула воды представляет собой единое целое, причем протоны лежат на линии, соединяющей два атома кислорода, на расстоянии $0,99 \text{ \AA}$ от „своего“ атома кислорода. Полное расстояние между атомами кислорода равно $2,76 \text{ \AA}$; на соединяющей их линии лежит один и только один

протон. Таким образом, все соседние молекулы расположены определенным образом относительно друг друга, что и характеризует конфигурацию Бернала — Фаулера.

Полинг [3] впервые объяснил остаточную энтропию льда и оценил число конфигураций Бернала — Фаулера. Проведем здесь простое доказательство того, что результат Полинга дает нижнее значение возможного истинного числа конфигураций (это доказательство справедливо для любой структуры Бернала — Фаулера с координационным числом 4). Рассмотрим структуру, приведенную на фиг. 3.

Достаточно рассмотреть плоское изображение, так как нас интересует только локальная топологическая структура. Проведем направленные пунктирные линии сил („нити“), проходящие через всю структуру в направлении стрелок в каждой молекуле. Для каждого атома кислорода такая линия может иметь одно из двух направлений. В образце, содержащем N молекул, при заданной конфигурации Бернала — Фаулера существует 2^N таких направленных линий. Если W_P — полное число конфигураций Бернала — Фаулера, то полное число направленных линий есть

$$Y_P = 2^N W_P.$$

Если же направления линий сил не конкретизированы, то можно связать четыре конца стрелок каждой пары кислородных атомов тремя способами. Соответственно, число Y получающихся ненаправленных линий есть 3^N ; так как $Y_P > Y$, мы имеем

$$Y_P = 2^N W_P > Y = 3^N$$

и

$$W_P > \left(\frac{3}{2}\right)^N.$$

Далее, для интерпретации диэлектрической проницаемости необходимо подсчитать число конфигураций Бернала — Фаулера, для которых определенная часть диполей имеет заданное направление. По точности наши расчеты соответствуют расчету Полинга, который был проведен для топологически эквивалентной ситуации. Мы дадим кинетический расчет, который приводит к тому же результату.

Примерные значения диэлектрической проницаемости льда, полученные при измерениях, приведены в табл. 1 (для -10°C).

Скачки в порядке величины диэлектрической проницаемости объясняются очень просто. Для частот, соответствующих видимой области, остаточная диэлектрическая проницаемость обусловлена деформацией электронной структуры. Ниже инфракрасной дисперсионной области начинает сказываться поляризуемость, вызванная

Таблица 1

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ЛЬДА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ЧАСТОТ

Частота, гц	$10^2 - 2 \cdot 10^4$	10^7	$10^{13} - 10^{15}$
ϵ	95	3,1	1,7

движением атомов. Это приводит к некоторой деформации молекул воды, но главным образом обуславливает небольшие вращения, которые, однако, не изменяют конфигурацию Бернала — Фаулера.

Наконец, последнее увеличение диэлектрической проницаемости соответствует началу движения самих молекул. Это движение изменяет конфигурацию Бернала — Фаулера. Производя соответствующий расчет, можно найти истинный дипольный момент молекулы для твердой фазы (льда). Можно показать, что для льда

$$\mu_{\text{мол.}} = 3 \cdot 10^{-18} \text{ эл.-стат. ед.},$$

тогда как для воды

$$\mu_{\text{мол.}} = 1,87 \cdot 10^{-18} \text{ эл.-стат. ед.}$$

Разница слишком велика, чтобы ее можно было объяснить только влиянием окружающих диполей; в случае льда важную роль должны играть также мультиполи более высоких порядков; без этого структура с координационным числом 4 не была бы стабильной.

Мы можем вычислить μ , рассматривая соотношение между средней степенью ориентированности молекулы и моментом, действующим на нее. Как обычно, обозначим через m^* дипольный момент молекулы, умноженный на фактор, учитывающий влияние поляризации, индуцированной самим диполем в окружающей среде. Таким образом, вращательный момент, действующий на молекулу в поле E , есть

$$T = [m^* \times E],$$

где

$$|m^*| = \mu^*.$$

Исходя из этого соотношения и описывая взаимодействие при помощи средней силы, можно вычислить среднюю ориентацию. Однако при расчете структуры льда возникает несколько иная проблема. Действительно, в этом случае взаимодействие между молекулами никоим образом не определяется их электрическими диполями и является настолько сильным, что каждая молекула имеет всего лишь шесть возможных равновесных ориентаций, причем только один вариант допускается заданной совокупностью ориентаций соседних молекул. Соответственно средний враща-

тельный момент должен быть заменен средней работой, которая необходима, чтобы повернуть молекулу из ее нормального положения в другое при соответствующем изменении окружающих конфигураций. Это нисколько не упрощает первоначальную проблему. Слестер [4] предпочитает прямой подсчет поляризованных конфигураций. Используя приближение, эквивалентное приближению Полинга, он получил результат, который можно записать в виде

$$\frac{\mu^*}{\mu} = 3,$$

что почти в 2 раза превышает значение для сферической молекулы, окруженной сплошной средой с высокой диэлектрической проницаемостью [5].

Окончательно мы получаем соотношение

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty + 4\pi \frac{N}{V} \frac{\mu^2}{kT},$$

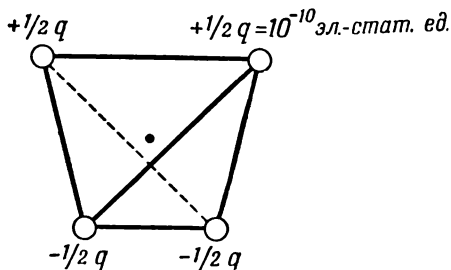
где $\epsilon_\infty = 3.1$. При помощи этого соотношения можно определить дипольный момент, измеряя диэлектрическую проницаемость [6, 7]; при этом получается, что $\mu = 3,0 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ат. ед. Ввиду того, что приближения Полинга и Слестера приводят к занижению величины вклада, вносимого кольцом из диполей, возможно, что точный расчет даст несколько меньшее значение отношения μ^*/μ . Таким образом, дипольный момент, оцененный по диэлектрическим свойствам льда, должен быть несколько больше, чем $3,0 \cdot 10^{-18}$.

К более серьезным неточностям может привести оценка возможной разницы энергий различных конфигураций Бернала — Фаулера. Было найдено, что диэлектрическая проницаемость изменяется примерно обратно пропорционально температуре вплоть до температур жидкого воздуха. При более низких температурах диэлектрическая релаксация становится слишком слабой, чтобы можно было проводить точные измерения. Однако Джиок обнаружил, что вблизи температур жидкого воздуха у льда наблюдается некоторый тепловой гистерезис. Это показывает, что, возможно, не все конфигурации эквивалентны в смысле энергии. Кроме того, небольшая анизотропия, которой обладает лед, дает основание считать, что конфигурация, поляризованная вдоль гексагональной оси (т. е. с диполями, ориентированными вдоль гексагональной оси), имеет больший дипольный момент, или меньшую энергию. Действительно, в направлении гексагональной оси диэлектрическая проницаемость приблизительно на 15% больше, чем в направлении какой-либо другой оси. Если считать, что этот эффект обусловлен разностью энергий конфигураций, то мы получим, что точка Кюри для льда

должна лежать около 40°K , т. е. слишком низко, чтобы эффект можно было обнаружить¹⁾.

Для простоты будем пренебрегать анизотропией. Удобно представить молекулу в виде тетраэдра, изображенного на фиг. 4.

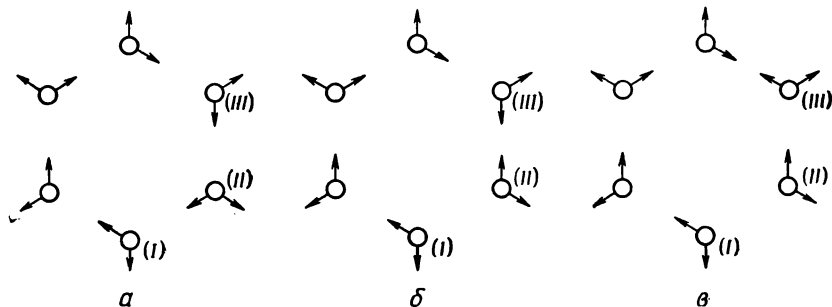
Расстояние от центра до вершины равно половине расстояния между двумя молекулами H_2O . В двух вершинах расположены положи-



Фиг. 4. Тетраэдральная модель молекулы.

тельные заряды, как показано на фиг. 4, а в двух других—отрицательные. Заряды подобраны таким образом, чтобы воспроизвести измеренный дипольный момент молекулы. Расстояние между вершинами вдоль ребра принято равным половине расстояния между двумя атомами кислорода. Можно показать, что все конфигурации в кристалле, которые могут быть построены из этих тетраэдров, имеют (без учета полей рассеяния) одну и ту же электростатическую энергию.

тетраэдров, имеют (без учета полей рассеяния) одну и ту же электростатическую энергию.



Фиг. 5. Миграция искажений Бьеррума во льду.

Каков же механизм диэлектрической релаксации во льду? Эмпирическим путем вполне четко определено простое время релаксации; релаксационный механизм связан с энергией активации, составляющей около 13 ккал/моль .

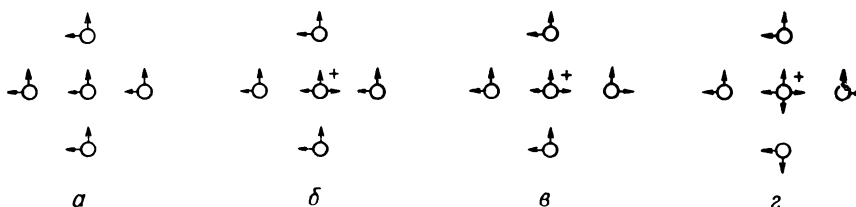
¹⁾ Это заключение основано на относительно поверхностном анализе данных, полученных Хамбелом, Ионой и Шеррером [6]. Напротив, результаты Оти и Коула [7] дают для точки Кюри формальное значение около -146°K .

Этот релаксационный процесс, подобно целому ряду процессов в твердых телах, связан с перестройкой конфигураций, которая может происходить благодаря наличию определенного рода искажений, или дефектов решетки. На фиг. 5 представлены искажения, предположение о виде которых впервые сделал Бьеррум [8].

На фиг. 5, *а* представлена кольцевая конфигурация Бернала — Фаулера; на фиг. 5, *б* молекула (*II*) повернулась, так что на линии, связывающей молекулы (*II*) и (*III*), оказалось два протона, а между молекулами (*I*) и (*II*) — ни одного. Молекула (*II*) может теперь вернуться в свое начальное положение; но может повернуться и соседняя молекула [например, молекула (*III*) на фиг. 5, *в*], так что соседние „нарушения порядка“ окажутся разделенными. В каждом нарушении порядка, согласно нашей тетраэдральной модели, будет находиться заряд $q = 2 \cdot 10^{-10}$ эл.-стат. ед. С точки зрения электростатики эти заряды играют существенную роль только при отсутствии ионов. Заряды взаимодействуют друг с другом, причем сила электростатического взаимодействия между ними определяется высокочастотной диэлектрической проницаемостью.

§ 3. Кинетика движения ионов и процессов растворения во льду

Если поместить в диэлектрик заряженную частицу с зарядом e , то, согласно макроскопической теории, возникнет поляризация



Фиг. 6. Положительные ионы в решетке льда.

диэлектрика, что в свою очередь приведет к появлению поверхностного заряда частицы. При этом потенциал поля, существующего вокруг частицы, есть $\psi = e/\epsilon r$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды.

Рассмотрим, что произойдет, если поместить ион в решетку льда. Заменяем молекулу воды в нормальной конфигурации Бернала — Фаулера (фиг. 6, *а*) ионом водорода. Это нарушит равновесие структуры, как показано на фиг. 6, *б*. Однако, если мы, кроме водородного иона, внесем еще дефект типа Бьеррума, как на фиг. 6, *в*, то компенсация зарядов будет удовлетворительной.

Если молекула заменена ионом, скажем, калия или аммония, то следует взять два дефекта Бьеррума; тогда мы снова получим удовлетворительную компенсацию зарядов, как показано на фиг. 6, 2.

Кинетика движения двух сортов зарядов, имеющихсся во льду (ионов и дефектов Бьеррума), будет зависеть от полей, возникающих вблизи этих зарядов. Однако расчет этих полей отличается от расчета в макроскопическом случае. Для локальной диэлектрической проницаемости в области вблизи ионов и дефектов Бьеррума мы должны использовать теперь высокочастотное (для частот порядка мегагерц) значение ϵ , т. е. считать ее равной $\epsilon_{\infty} = 3,1$. В табл. 2 приведены выражения для локальных полей различных зарядовых конфигураций, полученные в этом предположении. В макроскопическом случае поляризация, вызываемая зарядом, обусловлена, во-первых, электронной и атомной поляризацией; во-вторых, ориентационной поляризацией, ограниченной статистическими эффектами.

Таблица 2

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ϕ ВБЛИЗИ ЗАРЯДОВЫХ КОМПЛЕКСОВ
В РЕШЕТКЕ ЛЬДА

Макроскопическая электростатика	$\frac{e}{\epsilon_0 r} = \frac{4,8}{95r}$
Некомпенсированный одновалентный ион . .	$\frac{e}{\epsilon_{\infty} r} = \frac{4,8}{3,1r}$
Одновалентный ион плюс один дефект . . .	$\frac{e - q}{\epsilon_{\infty} r} = \frac{2,8}{3,1r}$
Одновалентный ион плюс два дефекта	$\frac{e - 2q}{\epsilon_{\infty} r} = \frac{0,8}{3,1r}$

Изучая взаимодействие ионов, мы находимся в пределах молекулярных масштабов и должны помнить, что: 1) изолированный дефект Бьеррума несет вполне определенный некомпенсированный локальный заряд и 2) ионный заряд компенсирован не полностью, так как для его компенсации (отвлекаясь от электронных и ионных поляризуемостей) необходимо несколько дефектов Бьеррума.

Чтобы понять, как можно устранить различие между полями, рассчитанными на основе макроскопической электростатики и вычисленными на основе молекулярной картины, обратимся к теории электролитических растворов. Если поместить ионный заряд в жидкий раствор электролита, то в соответствии с теорией Дебая — Хюккеля он экранируется облаком зарядов противополож-

ного знака; в результате средняя концентрация вблизи заряда меняется в соответствии с соотношением

$$c_j = \bar{c}_j \exp \left[-\frac{e_j \psi}{kT} \right] \approx \bar{c}_j \left(1 - \frac{e_j \psi}{kT} \right);$$

здесь ψ — потенциал вблизи заряда, а c_j — концентрация ионов с зарядом e_j в близлежащей области. Используя этот результат в сочетании с уравнением Пуассона

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho$$

и выражая плотность заряда через концентрацию, найдем ψ как функцию $1/\kappa$ — длины экранирования ионным облаком:

$$\psi = \frac{e_j}{\epsilon} \frac{\exp[-\kappa r]}{r}$$

где ψ — потенциал вблизи заряда e_j , а

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{\epsilon kT} \sum_j c_j e_j^2.$$

Что же происходит в случае льда? Разность между вычисленной в макроскопической электростатике величиной поля, действующего на заряд, и полем, предполагаемым в молекулярной теории, просто компенсируется облаком дефектов Бьеррума. Это в некоторой степени аналогично описанной выше компенсации ионного заряда облаком ионов в жидких электролитах. Иначе говоря, количество зарядов, имеющих в решетке льда, недостаточно для полной компенсации ионного заряда; оставшийся заряд должен компенсироваться облаком дефектов Бьеррума.

Необходимо иметь в виду, что дефекты Бьеррума не представляют собой вполне свободно движущиеся заряды. Обычные заряды в проводнике двигаются непосредственно под действием приложенного поля. Искажения же могут передвигаться лишь вследствие поворота молекул в решетке. По мере увеличения поляризации кристалла остается все меньше и меньше молекул, которые еще могут повернуться; в результате устанавливается некоторый баланс между ориентирующим влиянием поля и дезориентирующим действием теплового движения. Иначе говоря, статистика больших чисел конкурирует с полем. Поэтому рассматриваемый механизм обуславливает скорее диэлектрическую релаксацию, чем ионную проводимость.

Некоторые данные указывают, что даже вблизи точки плавления концентрация дефектов Бьеррума во льду в состоянии равновесия не превышает 1 на 10^6 молекул; концентрация же ионов

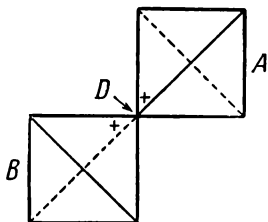
гораздо меньше, порядка 1 на $6 \cdot 10^{11}$ молекул. Следовательно, с молекулярной точки зрения дефекты Бьеррума в чистом кристалле льда можно рассматривать как полностью изолированные. Если принять описанную выше структуру льда, то следует ожидать, что однозарядному иону в решетке должны сопутствовать один или два дефекта Бьеррума; остаточный ионный заряд компенсируется в среднем облаком искажений, причем степень компенсации соответствует макроскопической электростатике.

Мы можем развить теперь кинетику движения дефекта Бьеррума сквозь частично поляризованный кристалл под действием электрического поля и использовать результат для расчета скоростей дрейфа не только самих дефектов Бьеррума, но сопровождаемых ими ионов.

§ 4. Кинетика дефектов Бьеррума в поле

Проведем анализ для простой кубической структуры льда, так как геометрия связей в этом случае более проста. Кубическая решетка кислорода по своей структуре весьма сходна с гексагональной, так что выводы можно считать справедливыми и в общем случае.

Рассмотрим в такой решетке две молекулы A и B (фиг. 7) и дефект Бьеррума, находящийся в точке D . Если бы мы не требовали, чтобы A и B создавали дефект в точке D , то они могли бы



Фиг. 7.

занимать шесть положений. Если же потребовать существования дефекта, то молекулы A и B могут занимать только три положения. Пусть приложено однородное поле E , параллельное оси кристалла. Молекула B может занять теперь обратное положение (диполь ориентирован против поля) или одно из двух поперечных

положений. Подобным же образом молекула A может занимать два поперечных положения или прямое положение (диполь параллелен полю). Статистический вес каждого из этих положений мы примем равным весу, который имел бы место в отсутствие дефектов; этот вес для каждой из указанных возможностей приведен во втором столбце табл. 3.

Движение дефекта Бьеррума эквивалентно теперь вращению одной из молекул. Пусть ν_0 — частота вращения молекулы в отсутствие поля. При наличии поля нужно взять произведение этой частоты на множитель Больцмана, соответствующий энергии, не-

Таблица 3

КИНЕТИКА ДЕФЕКТОВ БЬЕРРУМА

Молекула	Относительная доля	Первоначальная ориентация	Конечная ориентация	$\Delta\mu$	Частота переходов
А	$\frac{1}{3} (1 + \overline{\cos \theta})$	Поперечная	Поперечная	0	$\nu_0/2$
	$\frac{1}{3} (1 + \overline{\cos \theta})$	Поперечная	Прямая	$+\mu$	$\frac{\nu_0}{2} \exp \left[\frac{E\mu}{2kT} \right]$
	$\frac{1}{3} (1 - 2\overline{\cos \theta})$	Обратная	Поперечная (2 ориентации)	$+\mu$	$2 \cdot \frac{\nu_0}{2} \exp \left[\frac{E\mu}{2kT} \right]$
В	$\frac{1}{3} (1 - \overline{\cos \theta})$	Поперечная	Поперечная	0	$\nu_0/2$
	$\frac{1}{3} (1 - \overline{\cos \theta})$	Поперечная	Обратная	$-\mu$	$\frac{\nu_0}{2} \exp \left[-\frac{E\mu}{2kT} \right]$
	$\frac{1}{3} (1 + 2\overline{\cos \theta})$	Прямая	Поперечная (2 ориентации)	$-\mu$	$2 \cdot \frac{\nu_0}{2} \exp \left[-\frac{E\mu}{2kT} \right]$

обходимой для того, чтобы молекула прошла „половину пути“ между первоначальной и конечной ориентациями, если при вращении происходит изменение компоненты дипольного момента, направленной вдоль поля. Изменение компоненты дипольного момента, направленной вдоль поля, и частота перехода указаны в двух последних столбцах табл. 3.

Суммируя частоту переходов, можно найти полную частоту миграции дефектов Бьеррума, и, следовательно, получить выражение для тока смещения, вызванного дефектом

$$i_B = \nu_0 \mu (2 - \overline{\cos \theta}) \exp \left[\frac{E\mu}{2kT} \right] - \nu_0 \mu (2 + \overline{\cos \theta}) \exp \left[-\frac{E\mu}{2kT} \right].$$

Предполагая, что $E\mu \ll kT$, и обозначая концентрацию молекул воды через $c_0 = N_{H_2O}/V$, получаем

$$i_B = V \frac{1}{c_0} (2\nu_+ c_+ + 2\nu_- c_-) \left(\frac{\mu^2 c_0}{kT} E - P \right).$$

Франк [9] впервые заметил, что этот результат изменится при наличии миграции ионов, которые увлекают за собой дефекты Бьеррума с зарядом противоположного знака.

Мы можем теперь составить общее уравнение для силы, действующей на комплекс зарядов в решетке льда

$$\mathbf{F}_j = (e_j + q_j) \mathbf{E} - \frac{q_j}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} 4\pi \mathbf{P}_0. \quad (1)$$

В это уравнение включено движение комплекса, содержащего ион решетки вместе с дефектом Бьеррума. Мы складываем их алгебраически, так как если ион положительный, то ему почти всегда соответствует дефект Бьеррума с отрицательным зарядом и наоборот. Следовательно, \mathbf{F}_j означает среднюю силу, действующую на такой комплекс. Если отбросить зарядовый член, пропорциональный e , то выражение для \mathbf{F}_j дает среднюю силу, действующую на дефект Бьеррума. Мы имеем член вида „произведение заряда на поле“ минус статистическая сила, которая должна существовать, коль скоро имеется поляризация. Статистическая сила должна быть равна силе, необходимой для установления правильной равновесной поляризации, т. е. должна вызывать поляризацию, равную разности поляризации, соответствующей статической диэлектрической проницаемости, и поляризации, соответствующей диэлектрической проницаемости при высоких частотах. Средняя сила, действующая на комплекс ион — дефект в состоянии равновесия, обладает потенциалом W_j :

$$W_j = (e_j + q_j) \psi(r_j) + q_j \chi(r_j), \quad (2)$$

где

$$\nabla \psi = -\mathbf{E}$$

и

$$\nabla \chi = \frac{4\pi}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \langle \mathbf{P}_0 \rangle_{\text{ср.}}$$

Потенциал статистической силы, действующей на дефекты Бьеррума, есть χ . Напишем теперь соответствующие уравнения Пуассона для этих потенциалов:

$$\nabla^2 \psi = -\nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{4\pi}{\epsilon_0} \sum_i (e_i + q_i) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (3)$$

$$\nabla^2 \chi = \frac{4\pi}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \nabla \cdot \mathbf{P}_0 = -\frac{4\pi}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \sum_i q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (4)$$

причем в правых частях могут быть и противоположные знаки.

Для концентрации дефектов вблизи иона мы используем выражение

$$c_j = \bar{c}_j \exp \left[-\frac{W_j}{kT} \right] \approx \bar{c}_j \left(1 - \frac{W_j}{kT} \right),$$

где \bar{c}_j — средняя концентрация в отсутствие иона. Предполагая снова, что ион связан с дефектом Бьеррума с зарядом q_j , мы имеем следующие выражения для потенциалов:

$$\nabla^2 \psi_j = \frac{4\pi}{\varepsilon_\infty kT} \sum_i \bar{c}_i [(e_i + q_i)^2 \psi_j + q_i (e_i + q_i) \chi_j], \quad (5)$$

$$\nabla^2 \chi_j = \frac{4\pi}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) kT} \sum_i \bar{c}_i [q_i (e_i + q_i) \psi_j + q_i^2 \chi_j]. \quad (6)$$

Они, как и следовало ожидать, несколько отличаются от соответствующих уравнений в теории электролитических растворов Дебая—Хюккеля. Наконец, мы можем написать уравнения для электростатического и статистического потенциалов вблизи комплекса ион — дефект в решетке льда для случая, когда концентрацией ионов можно пренебречь:

$$\psi_j = \frac{e_j}{\varepsilon_0 r} (1 - \exp[-k_0 r]) + \frac{e_j - q_j}{\varepsilon_\infty r} \exp[-k_0 r], \quad (7)$$

$$\chi_j = \frac{-e_j}{\varepsilon_0 r} (1 - \exp[-k_0 r]) + \frac{q_j}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \frac{\exp[-k_0 r]}{r}, \quad (8)$$

где

$$k_0^2 = \frac{8\pi q^2 C_B}{\varepsilon_\infty kT},$$

если в единице объема имеется C_B пар дефектов Бьеррума с зарядами $\pm q$.

На больших расстояниях электростатический потенциал ψ сводится к кулоновскому члену $e_j/\varepsilon_0 r$. Сумма ψ и χ на больших расстояниях, конечно, обращается в нуль. Каков же порядок величины длины экранирования $1/k_0$?

Если концентрация дефектов Бьеррума в точке замерзания, достигает одной пары на 10^6 молекул, то длина экранирования $1/k_0$ при этой температуре будет порядка 200 \AA . Наш подсчет концентрации весьма неточен. Она может быть в 10 или в 100 раз меньше; однако нам кажется, что большие значения маловероятны. Следует ожидать, что с понижением температуры длина экранирования будет быстро возрастать; поэтому сильное изменение времени релаксации с температурой, по-видимому, обусловлено главным образом изменениями концентрации дефектов.

Полная энергия активации ($13,2 \text{ ккал/моль}$) складывается из половины энергии, необходимой для создания пары дефектов, и энергии активации, необходимой для более быстрого движения

дефекта. В соответствии с предложенной Джаккаром [10] интерпретацией некоторых недавних наблюдений над льдом с большим количеством примесей энергия активации для движения дефектов с отрицательным зарядом есть величина порядка 4 ккал/моль. Это несколько больше той величины, которую мы предполагали (около 2 ккал/моль), исходя из довольно грубой модели. Мы не можем привести достаточно доводов в пользу своей оценки, так как здесь легко недооценить какой-либо фактор; осуществить же решающие эксперименты весьма трудно.

Во всяком случае, согласно нашим расчетам, следует ожидать, что на расстояниях, на которых электрическое поле влияет на процесс рекомбинации (примерно до 200 Å), эффективная диэлектрическая проницаемость равна $\epsilon_{\infty} = 3.1$. Однако необходимо в явном виде учесть частичную компенсацию зарядов ионов соответствующими зарядами, связанными с дефектами Бьеррума. Экранировка поля диффузным облаком дефектов сказывается лишь на достаточно больших расстояниях, где потенциал мал даже в отсутствие экранирования. Мы не можем с уверенностью сказать, что в случае чистого льда влиянием такого облака можно полностью пренебречь, однако, по-видимому, маловероятно, чтобы этот эффект в сколько-нибудь значительной степени изменил кинетику рекомбинации.

§ 5. Электропроводность льда

Перейдем теперь к интерпретации некоторых экспериментов по электропроводности льда, используя изложенные выше представления об его структуре. Одним из вопросов, возникающих в связи с указанными экспериментами, является вопрос о том, какого рода ионы могут передвигаться в решетке льда. Одна из возможностей представлена на фиг. 6; другая отличается тем, что положительные и отрицательные заряды меняются местами. Необходимо иметь в виду, что ионный комплекс не передвигается сам по себе; точнее говоря, протон перескакивает к соседней молекуле. Этот механизм объясняет также тот факт, что водородные ионы передвигаются в воде значительно быстрее, чем какие-либо другие.

Ион, сопровождаемый двойным дефектом Бьеррума, не может двигаться свободно, так как при его переходах сзади оставался бы дефект Бьеррума противоположного знака. Такой „захваченный“ дефектом Бьеррума ион не будет принимать участия в процессах переноса до тех пор, пока он не станет подвижным, избавившись от избыточного дефекта; однако возможны процессы рекомбинации с участием неподвижных ионов.

Сопоставим проводимости льда и воды [11]:

	Температура, °C	Проводимость, $10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
Лед	-10 0	1,4 3
Вода	0	12

Проводимость льда в точке плавления составляет примерно $1/4$ проводимости воды. Она зависит от произведения ионной концентрации на подвижность ионов. Для воды при 0°C сумма ионных подвижностей есть $0,0034 \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{в}$, а ионная концентрация составляет 10^{-8} .

Ионные подвижности определяются при помощи правила аддитивности по проводимостям трех видов растворов, а именно, растворов, содержащих сильные кислоты, сильные основания и соли в известных концентрациях. Подобное же исследование, видимо, можно провести для льда, хотя оно еще и не было осуществлено. Выбор электролитов, растворимых в твердых телах, значительно более ограничен, причем нужно найти среди них сильную кислоту. Более тонкая трудность, еще не полностью устраненная до настоящего времени, обусловлена наличием связи между миграцией ионов и ориентацией молекул. Это должно приводить к значительному уменьшению подвижностей ионов, когда максвелловское время релаксации снижается до величины порядка дебаевского времени релаксации [9, 10]. Указанное обстоятельство очень сильно снижает верхний предел концентрации растворов, которые могут быть использованы в исследованиях. Наибольшая допустимая концентрация лишь немного превышает естественную концентрацию ионов в чистом расплавленном растворителе. Количественное определение таких малых концентраций представляет чрезвычайно сложную задачу даже для лучших специалистов.

Вместо этого Эйген и де Мейер [12] измеряли эффекты насыщения в тонких пластинах из чистого льда. В достаточно сильных полях ток через образец льда достигает постоянного значения, причем ток насыщения не зависит от поля. Насыщение достигается, когда скорость рекомбинации ионов на электродах становится равной скорости их образования в данном образце.

В стационарном состоянии в кристалле существует равновесие между заряженными комплексами и молекулами; постоянная равновесия равна отношению скоростей реакций для процессов диссоциации и рекомбинации.

Для анализа данных по насыщению нужно знать силу кулоновского притяжения между различными сортами зарядов, которые могут существовать в кристалле. Из экспериментов по насыщению можно получить не только электропроводность, но и время релаксации, необходимое для установления равновесия между процессами диссоциации и рекомбинации. Весьма трудно вычислить скорость образования пар заряженных комплексов в кристалле; однако скорость рекомбинации была уже давно рассчитана Ланжевенем [13]. Она определяется движением заряженных комплексов под действием кулоновского притяжения. Скорость этого движения превышает скорость тепловой диффузии, если потенциальная энергия соседних соприкасающихся комплексов достаточно велика по сравнению с тепловой энергией. Миграция комплексов становится значительной, когда преодолевается зависящий от скорости порог, т. е. когда комплексы могут быстро приходить в соприкосновение. В случае кинетики такого типа (кинетики Ланжевена) внешнее поле не оказывает влияния на скорость рекомбинации. Однако при этом скорость диссоциации будет возрастать под действием поля, если оно достаточно сильно, чтобы конкурировать с кулоновским взаимодействием на расстоянии, на котором потенциальная энергия взаимодействия сравнима с тепловой энергией. Такой эффект был рассчитан для поля, достаточно сильного, чтобы подавить все экранирующие эффекты; в этом случае он примерно пропорционален абсолютной величине поля. Ожидаемое изменение тока насыщения дается формулой [14]

$$\frac{I}{I_0} = f(b) = 1 + b + \frac{b^2}{3} + \frac{b^3}{18} + \dots, \quad (9)$$

где параметр b пропорционален напряженности поля и постоянной кулоновского притяжения.

Эффект Вина для льда зависит от алгебраической разности скоростей рекомбинирующих единиц (комплексов ион—дефект). Для рекомбинации двух ионов, один из которых компенсируется дефектом Бьеррума с одним зарядом, а другой — дефектом с одним или большим числом зарядов, имеем

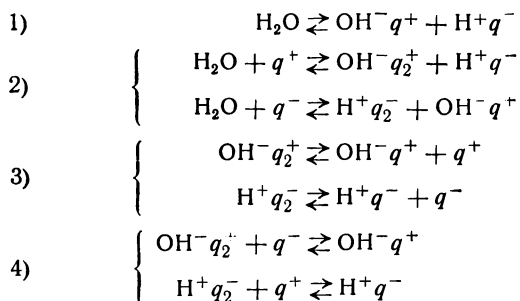
$$b = \frac{|v_1 - v_2|}{(\omega_1 + \omega_2) kT} \frac{A_{\text{кул.}}}{2kT}, \quad (10)$$

где v_i — скорость комплекса i ; $kT\omega_i$ — коэффициент диффузии для комплекса i ; $A_{\text{кул.}}$ — постоянная кулоновской силы, действующей между ионами 1 и 2:

$$A_{\text{кул.}} = \frac{(e_1 + q_1)(e_2 + q_2)}{\epsilon_{\infty}} + \frac{q_1 q_2}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}. \quad (11)$$

Укажем теперь вероятные механизмы диссоциации, приводящей к возникновению подвижных ионов в кристаллах льда (табл. 4).

Таблица 4
МЕХАНИЗМЫ ДИССОЦИАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ ЛЬДА *



* q^\pm — положительный или отрицательный дефект Бьеррума; q_2^\pm — двойной дефект.

Мы рассмотрели вопрос о том, какой механизм первичной диссоциации во льду, (1) или (2), играет более важную роль. Мы убедились в том, что подвижными могут быть только ионы, связанные с одиночными дефектами, т. е. ионы, возникающие в результате действия механизма (1). Однако можно представить себе такую ситуацию, при которой существует запас ионов, связанных с двойным дефектом Бьеррума; из этих „захваченных“ ионов могут образоваться подвижные ионы в результате вторичного процесса (4). Путем изучения одного лишь тока насыщения невозможно различить эти два способа образования подвижных ионов. Однако их можно различить, основываясь на эффекте Вина. Постоянная кулоновского притяжения между двумя подвижными ионами должна примерно в 3,5 раза превышать постоянную притяжения между подвижным и захваченным ионами [т. е. между ионами, возникающими в результате процесса (2)]. Таким образом, на основании эффекта Вина можно решить, какой процесс, (1) или (2), принципиально более важен для льда и, следовательно, какие ионы, подвижные или „захваченные“, играют более существенную роль.

Эйген и де Мейер [12] изучали разряд большого конденсатора через лед. Были использованы три образца различной толщины; самым слабым был разряд через наиболее тонкий образец (который содержал наименьшее число ионов). Результаты сравнивались с теоретическими предсказаниями. Данные измерений были представлены в виде зависимости напряжения на образце от времени. Теоретические значения эффекта Вина были подсчитаны для процессов (1) и (2), указанных в табл. 4. Следует заметить, что процесс (4) может не привести к эффекту Вина, так как рекомбинирующие единицы в левой части имеют одинаковый знак заряда, и,

следовательно, заряды не подчиняются кинетике Ланжевена. В табл. 5 приведены экспериментальные данные и значения, вычисленные теоретически.

Таблица 5

ЗАВИСИМОСТЬ I/I_0 ОТ НАПРЯЖЕННОСТИ ПОЛЯ

Поле, в/см		18486	17 858	17 279	16 658	16 086
I/I_0	Наблюдаемое значение .	1,36	1,33	1,29	1,25	1,21
	Рассчитанное для процесса (1)	1,32	1,305	1,29	1,28	1,27
	Рассчитанное для процесса (2)	1,09	1,09	1,09	1,08	1,08

Мы видим, таким образом, что процесс (1), в результате которого возникают подвижные ионы, играет основную роль. Следовательно, можно считать, что во льду большинство ионов связано с одиночными дефектами Бьеррума.

§ 6. Кинетика рекомбинации

Рассматривая результаты Эйгена и де Мейера [12] по изучению эффекта Вина, мы пришли к выводу, что в кинетике возникновения и рекомбинации ионов главную роль играют процессы, в которых принимают участие подвижные ионы водорода, состоящие из избыточного протона, связанного с дефектом Бьеррума с отрицательным зарядом, и подвижные гидроксильные ионы, связанные с дефектом Бьеррума с положительным зарядом. Мы комбинируем эти данные с другими результатами, полученными при изучении проводимости, токов насыщения и диэлектрических свойств льда, чтобы составить более общее представление о процессах релаксации, происходящих во льду.

Примем, что в состоянии диссоциационно-рекомбинационного равновесия выполняется соотношение

$$\frac{dn_+}{dt} = \frac{dn_-}{dt} = k_D c_{H_2O} - k_R c_+ c_-, \quad (12)$$

где k_D и k_R представляют собой соответственно постоянные скорости для процессов диссоциации и рекомбинации. Когда процесс рекомбинации лимитируется процессом диффузии, то, как показал Ланжевен, $k_R \sim \Lambda A_c$, где Λ — проводимость в расчете на одну ионную пару, а A_c — множитель, зависящий от действительной величины кулоновского взаимодействия.

Существуют три различных типа процессов релаксации (и соответственно три времени релаксации). Прежде всего, мы имеем ланжевенское время релаксации τ_L для процесса электролитической диссоциации и рекомбинации ионов во льду, которое определяется соотношением

$$\frac{1}{2\tau_L} = \frac{4\pi}{\varepsilon_\infty} \left(1 - \frac{q}{e}\right)^2 \lambda_D; \quad (13)$$

здесь λ_D — проводимость твердой фазы (выраженная в электростатических единицах).

Для жидкой фазы $2\tau_L$ следует отождествить с максвелловским временем релаксации τ_M , определяемым соотношением

$$\frac{1}{\tau_M} = \frac{4\pi}{\varepsilon_0} \lambda_0,$$

где λ_0 — низкочастотная проводимость, но для льда они не совпадают.

Наконец, существует дебаевское время релаксации τ_D для диэлектрической поляризации

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{4\pi}{\varepsilon_0} \lambda_\infty,$$

где λ_∞ — проводимость при частотах, значительно превышающих дебаевскую критическую частоту.

При температуре -10°C , для которой получены наилучшие данные, имеем

$$2\tau_L = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ сек.}$$

$$\tau_M = 6 \cdot 10^{-3} \text{ сек.}$$

$$\tau_D = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ сек.}$$

Время τ_D найдено вполне надежно, время τ_M подсчитано на основании полученного Брэдли [11] при -10°C значения $\lambda_0 = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 1260 \text{ сек}^{-1}$, которое хотя и несколько менее достоверно, но, вероятно, является правильным, между тем τ_L содержит еще неточности, связанные с нашим расчетом дипольного момента и с предположением о том, что все ионы подвижны.

Значение k_D можно определить по измеренному току насыщения при помощи соотношения

$$\frac{J_{\text{нас.}}}{V} = F k_D C_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (14)$$

Величина

$$k_D = 3 \cdot 10^{-9} \text{ сек}^{-1},$$

полученная Эйгеном и де Мейером, кажется вполне надежной, так как трудно представить себе, что существует какой-нибудь эффект, который значительно понизил бы точность результата.

Зная τ_L , мы можем теперь при помощи кинетического уравнения (12) вычислить равновесную концентрацию ионов

$$C_i = (C_H)_{\text{равн.}} = (C_{OH})_{\text{равн.}} = 2\tau_L k_D C_{H_2O}. \quad (15)$$

Это дает

$$C_i = 8 \cdot 10^{-14} \text{ моль/см}^3 = 1,6 \cdot 10^{-12} C_{H_2O},$$

т. е. $5 \cdot 10^{10}$ пар ионов на $3 \cdot 10^{22}$ молекул в 1 см^3 льда. Для суммы подвижностей свободных ионов получаем соответственно

$$U_H + U_{OH} = \frac{\Lambda}{F} = \frac{\lambda_0}{FC_i} = 0,18 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек};$$

последнюю величину можно сравнить с подвижностями тех же ионов в жидкости:

$$U_H = 0,0023 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек},$$

$$U_{OH} = 0,0011 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}.$$

Таким образом, по сравнению с жидкой фазой подвижность в твердой фазе по крайней мере одного из ионов более чем в 50 раз выше. Определив при помощи соотношения Эйнштейна $D = URT/F$ соответствующие коэффициенты диффузии

$$D_H + D_{OH} = 0,0042 \text{ см}^2/\text{сек},$$

мы можем вычислить частоту перехода, воспользовавшись обычной формулой

$$D = \frac{vd^2}{6}.$$

В этом случае „длина перехода“ d равна межмолекулярному расстоянию $2,76 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, и мы получаем неожиданный результат

$$\nu_H + \nu_{OH} = 3,3 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1} = \frac{6kT}{h}.$$

Это означает, что по крайней мере один из ионов (возможно, избыточный протон, который в жидкости движется быстрее) должен изменить свое положение 2 или 3 раза за 10^{-13} сек , т. е. за высчитанное время пробега протона с тепловой скоростью. Предположение о независимости последовательных переходов не имеет здесь смысла; мы должны считать, что приближающийся протон начинает отталкивать другой прежде, чем он достигнет места своего назначения. Энергия активации такого процесса, по-видимому, не может быть значительной.

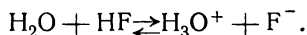
На основании подобных расчетов подвижностей ионов было высказано предположение [15], что во льду должен быть хорошо выражен протонный эффект Холла.

Поскольку миграция дефектов Бьеррума не определяется только электрическим полем, то же самое относится и к миграции ионов водорода. При движении иона водорода в кристалле за ним остается нить неправильно поляризованных и неправильно ориентированных молекул воды; можно сказать, что перемещающийся ион водорода „тащит“ за собой дефект Бьеррума. Следовательно, как мы уже видели, скорость передвижения дефектов Бьеррума зависит как от поляризации, так и от электрического поля. Влияет ли это усложняющее обстоятельство на движение ионов водорода? Ответ на этот вопрос зависит от отношения максвелловского времени релаксации для проводимости к дебаевскому времени релаксации для поляризации.

Для чистого льда максвелловское время релаксации примерно в 100 раз больше дебаевского; таким образом, движение ионов очень мало нарушает диэлектрическое равновесие, и уменьшение ионных подвижностей остается в пределах ошибки измерения проводимостей.

Лед можно также рассматривать как протонный полупроводник. Мы не хотим подробно обсуждать эту достаточно большую область исследования, которую плодотворно изучали Шеррер и его сотрудники [16, 17], тем более, что мы не анализировали детально их результатов, но нам кажется, что их общие заключения вполне обоснованы. Ограничимся лишь несколькими замечаниями. Некоторые ионы передвигаются особенно хорошо в кристаллах льда: H_3O^+ , HO^- , F^- , NH_4^+ . (Относительные растворимости солей во льду точно еще не известны, так как при определении этих величин возникают трудности, связанные, например, с ионным обменом.) Поместим в лед молекулу HF. Эта молекула стремится захватить дефект Бьеррума с положительным зарядом. Поскольку дефекты Бьеррума также подчиняются закону действующих масс вида $C_{B+}C_{B-} = K$, концентрация дефектов Бьеррума с отрицательным зарядом будет возрастать, а время диэлектрической релаксации уменьшится. Этим же объясняется то обстоятельство, что температурный коэффициент диэлектрической релаксации во многих случаях для льда с примесями меньше, чем для чистого льда.

Молекула HF может отдать свой протон соседней молекуле воды в соответствии с реакцией



В результате получается большее число ионов водорода и, следовательно, возрастает проводимость, но образуются также и

ионы F^- . Далее, ион H_3O^+ связан с дефектами Бьеррума с отрицательными зарядами, тогда как ион F^- , как правило, притягивает к себе два дефекта с положительными зарядами. Таким образом, наблюдается смещение равновесия для дефектов Бьеррума, подобное указанному выше. Это смещение может привести к тому, что образуется столь большое число дефектов Бьеррума, что ион водорода будет захвачен двумя дефектами Бьеррума с отрицательными зарядами.

В результате мы приходим к выводу, что в чистом льде не происходит сколько-нибудь значительного захвата ионов, но что такой процесс возможен во льду с примесями.

Эксперименты, проведенные при предельных условиях, по-видимому, подтверждают это заключение.

Эти же рассуждения можно повторить и для NH_4^+ , если поменять ролями положительные и отрицательные ионы. Однако это был бы несколько другой вариант, так как согласно некоторым данным [12] положительные и отрицательные ионы, по-видимому, передвигаются с разными скоростями. Это же справедливо и для дефектов Бьеррума. Действительно, добавление кислот приводит к увеличению времени диэлектрической релаксации, так как возникает относительно большее число дефектов Бьеррума с отрицательным зарядом, которые передвигаются медленнее, чем дефекты с положительным зарядом. Кроме того, при наличии достаточного количества водородных ионов может возникнуть такая ситуация, когда время τ_M будет того же порядка величины, что и τ_D . В этом случае проводимость определяется не только частотой перехода, но зависит также от скорости диэлектрической релаксации¹⁾.

Из значения температурного коэффициента диэлектрической релаксации следует, что энергия „активации“ для этого процесса $Q \approx 13$ ккал/моль. Большая часть этой энергии, видимо, представляет собой половину энергии, необходимой для разделения пары дефек-

¹⁾ Недавно проведенный Джаккарм [10] анализ существенно изменяет детали нарисованной картины. Предположение о большой разнице между подвижностями дефектов Бьеррума с положительными и отрицательными зарядами не подтвердилось. Уменьшение высокочастотной проводимости за счет захвата дефектов Бьеррума с положительными зарядами ионами фтора с избытком компенсируется ее увеличением, обусловленным вкладом очень подвижных ионов водорода. При более высоких концентрациях HF существенную роль начинает играть захват дефектов Бьеррума нейтральными молекулами. В результате обоих эффектов время релаксации почти наверняка будет монотонно уменьшаться с возрастанием концентрации HF, хотя и возможно, что вклад, вносимый дефектами Бьеррума в высокочастотную проводимость, проходит через небольшой минимум. Возможно также, что ионы, связанные с дефектами Бьеррума, образуются в сильно загрязненном льду, однако четких подтверждений этого еще не получено.

тов Бьеррума. Чтобы повернуть молекулу воды, необходима лишь небольшая добавочная энергия. Рассматривая различные конфигурации, нетрудно убедиться, что для движения уже образовавшегося дефекта Бьеррума не требуется большой энергии.

Согласно лучшим экспериментальным данным, энергия образования пары ионов в случае электролитической диссоциации составляет 25 ккал/моль. Таким образом, для образования пары из положительного и отрицательного ионов необходима почти такая же энергия, как для разделения пары дефектов Бьеррума. Тем не менее равновесная концентрация дефектов Бьеррума имеет большую величину; главным доводом в пользу этого является разность энтропий. Заведомо можно сказать, какой знак должна иметь эта разность, хотя для количественной ее оценки требуется весьма тщательный анализ. Если мы поместим заряженную частицу в диэлектрик, она притянет к себе всякого рода заряды; при этом появятся новые силы, что приведет к уменьшению энтропии ($\Delta S < 0$). Наоборот, возникновение дефекта Бьеррума нарушает связь, которая первоначально существовала в кристалле, в результате чего силы уменьшаются, а энтропия возрастает при той же самой концентрации. Вот почему процессы диэлектрической релаксации характеризуются меньшим временем релаксации, чем ионная проводимость, хотя энергии для обоих процессов приблизительно одинаковы.

В заключение мы хотим подчеркнуть разницу между водой и льдом. Для воды время τ_D чрезвычайно мало, порядка 10^{-11} сек, τ_M немного меньше, а τ_L определяется низкочастотной диэлектрической проницаемостью ϵ_0 . В жидкости невозможно обнаружить дефекты Бьеррума. Их можно определить лишь в твердом теле, где у каждой молекулы имеется 4 соседние молекулы. Единственным же нарушением, принимающим участие в процессе диэлектрической релаксации, является такое нарушение, когда молекула занимает правильное положение, но неправильно ориентирована. При неправильной ориентации молекулы в жидкости гораздо легче разрушить возникший дефект Бьеррума, удаляя неправильно ориентированную молекулу.

Энергия активации для диэлектрической релаксации в жидкости составляет примерно $1/3$ ее значения для твердого тела; она уменьшается с ростом температуры.

Энергия рекомбинации при электролитической диссоциации падает до 13 ккал/моль. Однако энтропийный эффект настолько велик, что электролитическая диссоциация в жидкости в несколько сотен раз больше, чем в твердом теле. Проводимости отличаются меньше, так как ионы жидкости движутся медленнее. Это обусловлено тем, что ионы в жидкости двигаются в менее совершенной системе, вследствие чего существенную роль играет перемещение молекул

вблизи них. Как показали Эйген и де Мейер [15], скорость движения определяется не частотой перехода, а перестройкой окружающих молекул, которая необходима для движения протона.

Настоящие лекции частично основаны на диссертации на соискание ученой степени доктора философии, представленной Дюпюи химическому факультету Йельского университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Decroly J. C., Gränicher H., Jaccard C., *Helv. Phys. Acta*, **30**, 465 (1957).
2. Bernal J. D., Fowler R. H., *Journ. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1933).
[Имеется перевод: *Успехи физич. наук*, **14**, 586 (1934).]
3. Pauling L., *Journ. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2680 (1935).
4. Slater J., *Journ. Chem. Phys.*, **9**, 16 (1941).
5. Onsager L., *Journ. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1486 (1936).
6. Humbel F., Jona F., Scherrer P., *Helv. Phys. Acta*, **26**, 17 (1953).
7. Auty R. P., Cole R. H., *Journ. Chem. Phys.*, **20**, 1309 (1952).
8. Bjerrum N., *Kgl. Dan. Vidensk. Selskab. Mat.-Fys. Medd.*, **27**, 1 (1951).
9. Frank F. G., *Disc. Far. Soc.*, **23**, 81 (1957).
10. Jaccard C., *Helv. Phys. Acta*, **32**, 89 (1959).
11. Bradley R. S., *Trans. Far. Soc.*, **53**, 687 (1957).
12. Eigen M., De Maeyer L., *Zs. Elektrochem.*, **60**, 1037 (1956).
13. Langevin P., *Ann. Chim. Phys.*, **28**, 433 (1903).
14. Onsager L., *Journ. Chem. Phys.*, **2**, 599 (1934).
15. Eigen M., De Maeyer L., *Proc. Roy. Soc.*, **247A**, 505 (1958).
16. Gränicher H., Jaccard C., Scherrer P., Steinemann A., *Disc. Far. Soc.*, **23**, 50 (1957).
17. Steinemann A., *Helv. Phys. Acta*, **30**, 581 (1957).

К вопросу о диффузии в простых жидкостях

Ж. ЧИНИ КАСТАНЬОЛИ* И Ф. РИЧИ*

Мы приведем некоторые экспериментальные данные относительно коэффициентов диффузии. Надеемся, что теоретическая обработка наших результатов приведет их в согласие с точными выражениями Кубо для коэффициентов переноса, представленных проф. Монтроллом в его лекциях.

Мы измеряли диффузию в жидком азоте [1] и в жидком аргоне [2, 3] с примесями НТ, Кг, Ar^{37} , C^{14}O и т. д. (как правило, с радиоактивными изотопами). Мы выбрали эти простые жидкости, так как для них межмолекулярное взаимодействие можно описать потенциалом Леннарда — Джонса

$$V_{ij} = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right].$$

Спустя некоторое время после начала диффузии атомов изотопа из резервуара в капилляр (обычно начальная концентрация c_s была порядка $10^{-7}\%$), мы определяли полное количество продиффундовавших изотопов. Решая уравнение Фика

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

при наших граничных условиях, мы определяли D по времени диффузии, длине капилляра и концентрациям c_d и c_s .

Были получены следующие результаты для $D = \bar{D}(T)$ при постоянном p :

$$D(\text{Ar} - \text{N}_2) = 73 \left(\exp \left[-\frac{260}{T} \right] \right) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D(\text{HT} - \text{N}_2) = 126 \left(\exp \left[-\frac{260}{T} \right] \right) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D(\text{Ar} - \text{Ar}) = 60 \left(\exp \left[-\frac{312}{T} \right] \right) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$D(\text{HT} - \text{Ar}) = 110 \left(\exp \left[-\frac{312}{T} \right] \right) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}.$$

* G. Cini Castagnoli, F. P. Ricci (Istituto di Fisica dell'Università, Roma).

Нами было выведено феноменологическое соотношение [1], выражающее коэффициент диффузии бинарной системы через массу и постоянные ϵ и σ межмолекулярного взаимодействия для рассматриваемых веществ; оно основано на законе соответственных состояний и соображениях размерности. Мы не будем обсуждать его здесь, а лишь подчеркнем два главных момента в наших результатах:

а) Энергия активации процесса зависит только от основной жидкости, а именно от $\Delta H \sim \epsilon$ чистого растворителя.

б) Молекулярные параметры изотопа входят в стоящий перед экспонентой множитель, в котором фигурируют приведенные массы двух разных молекул; это указывает на то, что диффузия по существу заключается в процессе обмена местами пар.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cini Castagnoli G., Pizzella G., Ricci F. P., Nuovo Cimento, **10**, 309 (1958).
2. Cini Castagnoli G., Ricci F. P., Journ. Chem. Phys., **32**, 19 (1960).
3. Cini Castagnoli G., Ricci F. P., Nuovo Cimento (в печати).

ДОПОЛНЕНИЕ

Некоторые вопросы статистическо-механической теории необратимых процессов¹⁾

Р. КУБО*

§ 1. Основные положения квазитермодинамической теории

Иногда говорят, что термодинамика в действительности является не термодинамикой, а скорее термостатикой, так как ее можно применять для количественного описания лишь равновесных состояний или квазистатистических процессов. Однако за последние десять лет были достигнуты значительные успехи в применении термодинамического способа описания в более широкой области физических процессов, уже не являющихся квазистатистическими. Прекрасное изложение такого подхода дано в работах де Гроота [1], Пригожина [2] и других. Феноменологическую теорию этого типа иногда называют квазитермодинамической теорией.

В данных лекциях я не буду рассматривать частные вопросы квазитермодинамики. Предметом рассмотрения будет скорее микроскопическая часть теории, которую можно назвать статистическо-механической теорией необратимых процессов. Ее можно сравнить с обычной статистической механикой, являющейся микроскопическим обоснованием термодинамики. Однако вначале нам придется все же кратко изложить важнейшие положения квазитермодинамики с тем, чтобы выявить основу тех проблем, которые в дальнейшем будут подробно обсуждаться.

1. Простые примеры. Рассмотрим несколько простых примеров, которые можно считать типичными для демонстрации необратимой природы реальных физических процессов.

1. Два тела, *I* и *II*, находятся в контакте с тепловыми резервуарами при температурах T_I и T_{II} . Направление тепловых потоков показано на фиг. 1. Тепло поступает из первого резервуара к телу *I*, затем через контакт *C* между двумя телами к телу *II*, и, наконец, ко второму резервуару. Увеличение энтропии dS для систем *I* и *II* складывается из двух частей:

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (1.1)$$

¹⁾ Lectures in Theoretical Physics, v. I, New York, 1959.

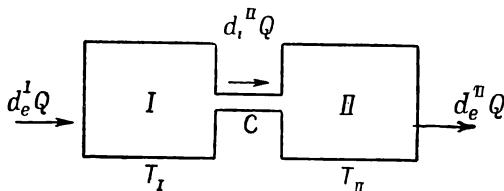
* Ryogo Kubo (Department of Physics University of Tokyo).

где

$$d_e S = \frac{d_e^I Q}{T_I} + \frac{d_e^{II} Q}{T_{II}},$$

$$d_i S = d_i^{II} Q \left(\frac{1}{T_{II}} - \frac{1}{T_I} \right).$$

Предположим теперь, что каждое из тел I , II всегда находится в состоянии внутреннего равновесия, хотя они не находятся в равновесии друг с другом. Первый член, $d_e S$, в изменении энтропии



Фиг. 1.

обусловлен теплообменом тел I и II с резервуарами; следовательно, $d_e S$ можно рассматривать как поток энтропии внутрь системы извне. Второй член, $d_i S$, связан с увеличением энтропии внутри системы и называется возникновением энтропии. Из термодинамики следует, что эта величина положительна

$$d_i S > 0, \quad (1.2)$$

так как передача тепла внутри системы всегда сопровождается возрастанием энтропии.

Скорость изменения энтропии равна

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt}.$$

В стационарном состоянии, когда тепло переходит от горячего резервуара к холодному, имеем

$$\frac{dS}{dt} = 0, \quad \frac{d_i S}{dt} > 0, \quad \frac{d_e S}{dt} < 0.$$

Определим теперь поток тепла

$$J = \frac{d_i^{II} Q}{dt} \quad (1.3)$$

и термодинамическую силу

$$X = \frac{1}{T_{II}} - \frac{1}{T_I}. \quad (1.4)$$

Связь между величинами J и X зависит от типа физического процесса, но вообще известно, что J и X одновременно обращаются в нуль и что при малых X они связаны линейной зависимостью. Поэтому можно считать, что рассматривается линейная диссипативная система, и предположить, что выполняется соотношение

$$J = LX, \quad (1.5)$$

откуда

$$\frac{d_i S}{dt} = LX^2. \quad (1.6)$$

Из последнего соотношения обычно получают условие

$$L > 0, \quad (1.7)$$

так как реальные необратимые процессы характеризуются возрастанием энтропии.

2. Обобщим наш простой пример и предположим, что существует поток массы вещества между двумя телами, изображенными на фиг. 1. Перенос массы вещества — $dM_I = dM_{II}$ от тела I к телу II сопровождается увеличением энтропии. Таким образом, для возникновения энтропии, вызванного потоком тепла и массы вещества, получаем соотношение

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{d_i^I Q}{dt} \left(\frac{1}{T_{II}} - \frac{1}{T_I} \right) - \frac{dM_{II}}{dt} \left(\frac{\mu_{II}}{T_{II}} - \frac{\mu_I}{T_I} \right). \quad (1.8)$$

Соответственно можно определить силы X_U и X_M следующим образом:

$$X_U = \frac{1}{T_{II}} - \frac{1}{T_I} = \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_M \quad (1.9a)$$

и

$$X_M = - \left(\frac{\mu_{II}}{T_{II}} - \frac{\mu_I}{T_I} \right) = \Delta \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_U, \quad (1.9b)$$

где μ — химический потенциал. Потоки тепла и массы описываются соотношениями

$$J_U = \frac{d_i^I Q}{dt}, \quad J_M = \frac{dM_{II}}{dt}. \quad (1.10)$$

Очевидно, что при равновесии $X_U = X_M = 0$. Если же отклонение от равновесия мало, можно предположить, что потоки связаны линейной зависимостью

$$\begin{aligned} J_M &= L_{11}X_M + L_{12}X_U, \\ J_U &= L_{21}X_M + L_{22}X_U. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Из этого предположения следует, что возникновение энтропии равно

$$\frac{d_i S}{dt} = L_{11} X_M^2 + L_{12} X_U X_M + L_{21} X_U X_M + L_{22} X_U^2. \quad (1.12)$$

Из положительной определенности величины $d_i S/dt$ вытекают следующие условия:

$$\begin{aligned} L_{11} > 0, \quad L_{22} > 0, \\ L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21} > 0. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Однако квазитермодинамика давала бы нам очень мало сведений, если бы мы не могли сказать о феноменологических коэффициентах ничего больше, кроме приведенных выше соотношений. Очень важно подчеркнуть, что между этими коэффициентами существуют общие соотношения, которые мы будем называть *соотношениями Онсагера* [3], а именно

$$L_{12} = L_{21}. \quad (1.14)$$

Эта теорема является краеугольным камнем всей квазитермодинамики, как будет видно из следующего примера.

Выберем в качестве измеряемых независимых переменных температуру T и давление p ; тогда

$$X_U = -\frac{\Delta T}{T^2}, \quad (1.15)$$

$$X_M = -\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{v\Delta p}{T} + \frac{h\Delta T}{T^2},$$

где v — удельный объем и h — удельная энтальпия. Уравнения (1.11) принимают при этом вид

$$\begin{aligned} J_M &= -\frac{L_{11}v}{T} \Delta p + \frac{L_{11}h - L_{12}}{T^2} \Delta T, \\ J_U &= -\frac{L_{21}v}{T} \Delta p + \frac{L_{21}h - L_{22}}{T^2} \Delta T. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Если $\Delta T = 0$, а $\Delta p \neq 0$, то поток энергии вызывается потоком массы вещества с энергией переноса u^* , которая, как легко видеть, равна

$$\frac{J_U}{J_M} = \frac{L_{21}}{L_{11}} = u^*. \quad (1.17)$$

На основании уравнения (1.16) можно сделать вывод о существовании очень интересного явления, называемого термоосмосом. Оно заключается в том, что в отсутствие переноса массы вещества тепловой поток вызывает разность давлений, а именно

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{L_{11}h - L_{12}}{L_{11}vT} = \frac{h - L_{12}/L_{11}}{vT} = \frac{h - u^*}{vT}, \quad (1.18)$$

откуда

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = - \frac{q^*}{vT}.$$

Это уравнение очень похоже на уравнение Клапейрона — Клаузиуса, хотя сходство является чисто внешним. Теплота переноса определяется соотношением

$$q^* = u^* - h. \quad (1.19)$$

Для газа Кнудсена, заключенного в сосуд, разделенный внутри тонкой перегородкой, энергия переноса записывается следующим образом:

$$u^* = \frac{\int_0^\infty dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \frac{mv^2}{2} nv_x f(v)}{\int_0^\infty dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z nv_x f(v)} = 2kT, \quad (1.20)$$

где n — плотность молекул и $f(v)$ — функция распределения Максвелла. Для единицы массы можно написать

$$u^* = \frac{2RT}{M},$$

где M — молекулярный вес. Тогда теплота переноса равна

$$q^* = u^* - h = \frac{2RT}{M} - \frac{5RT}{2M} = - \frac{RT}{2M} = - \frac{1}{2} pv.$$

Итак, мы получаем

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{p}{2T}; \quad (1.21)$$

следовательно,

$$\frac{p_I}{\sqrt{T_I}} = \frac{p_{II}}{\sqrt{T_{II}}}, \quad (1.22)$$

что определяет разность давлений в газе Кнудсена для термоосмотического явления ¹⁾.

Задача 1. Объяснить, почему для газа средней плотности, в котором средняя длина свободного пробега молекулы мала, мы получили бы $q^* = 0$ и не обнаружили бы термоосмотического явления.

Задача 2. Рассмотреть термомеханический эффект в жидком He II (эффект фонтанирования).

¹⁾ Уравнение (1.22) легко доказать при помощи простой газокинетической теории. Интегрировать же уравнение (1.21), чтобы получить (1.22), не совсем правильно, так как (1.21) применялось сначала лишь к небольшим разностям Δp или ΔT . Следовательно, необходимо дать дополнительные подтверждения правильности доказанных здесь соотношений.

2. Общая схема квазитермодинамической теории. Простой пример, основанный на соотношениях (1.11), вполне достаточен для иллюстрации общих черт квазитермодинамики. Изложим теперь кратко в общем виде схему этой теории. Рассмотрим систему, макроскопическое состояние которой характеризуется набором макроскопических переменных $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$.

а. Поток. Обычно потоки определяются как скорости изменения этих переменных со временем:

$$J_i = \dot{\alpha}_i. \quad (1.23)$$

б. Сила. Внутреннее равновесие системы определяется условием максимума энтропии. Отклонения энтропии от максимального значения приводят к возникновению потоков. Следовательно, мы можем рассматривать величину

$$X_i = \frac{\partial S}{\partial \alpha_i} \quad (1.24)$$

как силу, сопряженную с потоком J_i . Энтропию S мы считаем здесь функцией переменных $\alpha_1, \dots, \alpha_n$. Это возможно, если мы предположим, что в системе существует *локальное* равновесие для состояния, определяемого значениями $\alpha_1, \dots, \alpha_n$.

в. Возникновение энтропии. Будем считать, что в состоянии равновесия, когда всякие потоки отсутствуют, $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_n = 0$. Тогда энтропию можно записать в виде

$$S = S_0 + \Delta S(\alpha_1, \dots, \alpha_n),$$

так что внутреннее изменение энтропии, или возникновение энтропии, запишется следующим образом:

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{d\Delta S}{dt} = \sum_i \frac{\partial \Delta S(\alpha)}{\partial \alpha_i} \dot{\alpha}_i = \sum_i X_i \dot{\alpha}_i = \sum_i J_i X_i. \quad (1.25)$$

Это билинейная форма по потокам и силам. Первая аксиома квазитермодинамики состоит в следующем:

$$\frac{d_i S}{dt} \equiv \sum_i J_i X_i > 0. \quad (1.26)$$

г. Линейные соотношения. Мы ограничимся рассмотрением линейно-диссипативных систем, т. е. будем предполагать линейную зависимость между потоками и силами:

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k. \quad (1.27)$$

Величины L_{ik} носят название *кинетических коэффициентов*.

д. Соотношения Онсагера [3]. Изучая проблему теплопроводности в анизотропных кристаллах, Онсагер установил общую теорему, которую теперь называют соотношениями взаимности Онсагера. Согласно этой теореме,

$$\begin{aligned} L_{ik}(\mathbf{H}) &= L_{ki}(-\mathbf{H}), \\ L_{ik}(\boldsymbol{\omega}) &= L_{ki}(-\boldsymbol{\omega}), \end{aligned} \quad (1.28)$$

где \mathbf{H} — вектор магнитного поля и $\boldsymbol{\omega}$ — вектор угловой скорости. Для системы, находящейся в магнитном поле, или для вращающейся системы необходимо обращать направление векторов \mathbf{H} и $\boldsymbol{\omega}$, чтобы имели место соотношения взаимности.

Квазитермодинамика, которая является феноменологической теорией, не может дать каких-либо сведений о феноменологических коэффициентах. Она была бы почти совершенно бесполезной, если бы мы не знали соотношений Онсагера. Благодаря же им квазитермодинамика может установить некоторые общие соотношения и связать различные явления друг с другом. Квазитермодинамика играет такую же роль, как и термодинамика, хотя она и не столь всеобъемлюще, как последняя.

3. Соотношения Онсагера. Изложим теперь доказательство соотношений Онсагера, предложенное им самим [3]. Рассматривая необратимые процессы, которые описываются изменением переменных $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ со временем, будем считать, что мы можем, по крайней мере в принципе, изменять и измерять значения этих параметров. Если мы изменим эти параметры так, чтобы они отличались от своих равновесных значений, то в системе возникнет некоторый поток, феноменологически описываемый уравнением (1.27) или уравнением

$$\dot{\alpha}_j = \sum_k L_{jk} \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_k}. \quad (1.29)$$

Далее, Онсагер предполагает, что в среднем затухание флуктуаций, возникающих вблизи положения равновесия, должно описываться тем же самым уравнением (1.29).

Например, между двумя телами, находящимися в тепловом контакте друг с другом, может возникнуть разность температур ΔT в результате тепловой флуктуации в некоторый момент времени t . Можно предполагать, что величина такой флуктуации $\Delta T(t + \tau)$ в среднем ограничена и с ростом τ в среднем будет уменьшаться. Онсагер предполагает, что уменьшение флуктуации в среднем подчиняется макроскопическому закону теплопроводности. Чтобы пояснить это утверждение, определим величину

$$\alpha_j(t + \tau | t, \alpha') \quad (1.30)$$

как случайную переменную, представляющую наблюдаемую величину α_j в момент $t + \tau$, если значения α_k ($k = 1, \dots, n$) в момент времени t были равны

$$\alpha_k = \alpha'_k, \quad k = 1, \dots, n.$$

Мы говорим о случайных переменных, потому что наблюдаемые значения величин α по своей природе являются статистическими. Задавая значения величин α , мы отнюдь не фиксируем микроскопическое состояние системы. В дальнейшем мы введем предположение о том, каким статистическим законам подчиняется рассматриваемая система. Будем предполагать, что наша система является „вековой“. Это значит, что в системе, предоставленной самой себе в течение долгого времени, устанавливается внутреннее равновесие. Возникающие в системе флуктуации являются *эргодическими* в том же смысле слова, в котором это понятие употребляется в теории вероятности для стационарных временных рядов. Предположение Онсагера можно выразить следующим образом:

$$\frac{1}{\tau} \overline{\alpha_j(t + \tau | t, \alpha')} - \alpha'_j = \sum_k L_{jk} X_k(\alpha'). \quad (1.31)$$

В левой части равенства стоит усредненная по интервалу τ скорость изменения средней величины α_j . Правая часть представляет собой силу в момент времени t . Следует заметить, что интервал τ должен быть не очень велик и не очень мал. Он должен быть малым в макроскопическом масштабе, чтобы левую часть равенства можно было бы заменить производной по времени, стоящей в уравнении (1.29). Вместе с тем интервал должен быть велик в микроскопическом масштабе, чтобы выполнялся макроскопический закон. Усредняя (1.31) по распределению начальных состояний, обозначаемых как $\{\alpha'_j\}$, получаем

$$\frac{1}{\tau} \langle \overline{\alpha_j(t + \tau | t, \alpha')} - \alpha'_j \rangle \alpha'_j = \sum_m L_{jm} \langle X_m(\alpha') \alpha'_j \rangle, \quad (1.32)$$

где $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по статистическому ансамблю с функцией распределения

$$P(\alpha') = C \exp \left[\frac{\Delta S(\alpha')}{k} \right]. \quad (1.33)$$

Левую часть приведенного выше уравнения (1.32) можно просто записать в виде

$$\frac{1}{\tau} \langle \alpha_j(t + \tau) \alpha_i(t) - \alpha_j(t) \alpha_i(t) \rangle,$$

где $\alpha_j(t)$ является значением в момент времени t величины α_j , изменяющейся в результате внутреннего движения системы. Правая

часть уравнения легко преобразуется

$$\begin{aligned}\langle X_m(\alpha') \alpha'_l \rangle &= \left\langle \frac{\partial \Delta S(\alpha')}{\partial \alpha'_m} \alpha'_l \right\rangle = \int \dots \int P(\alpha') d\alpha' \frac{\partial S(\alpha')}{\partial \alpha'_m} \alpha'_l = \\ &= C \int \dots \int \exp \left\{ \frac{\Delta S(\alpha')}{k} \right\} d\alpha' \frac{\partial \Delta S(\alpha')}{\partial \alpha'_m} \alpha'_l = \\ &= kC \int \dots \int \frac{\partial}{\partial \alpha'_m} \left(\exp \left\{ \frac{\Delta S(\alpha')}{k} \right\} \right) \alpha'_l d\alpha'_1 \dots d\alpha'_n = -k\delta_{lm}.\end{aligned}$$

Следовательно, уравнение (1.32) дает

$$\frac{1}{\tau} \langle \{\alpha_j(t+\tau) - \alpha_j(t)\} \alpha_l(t) \rangle = -kL_{jl}, \quad (1.34)$$

что можно также записать в виде

$$\frac{1}{\tau} \langle \{\alpha_j(\tau) - \alpha_j(0)\} \alpha_l(0) \rangle = -kL_{jl}, \quad (1.34a)$$

поскольку рассматриваемая система является вековой, а также стационарной. Уравнение (1.34) можно рассматривать как определение кинетического коэффициента; тогда легко видеть, что должны выполняться соотношения Онсагера (1.28). Требуется доказать лишь, что выполняется соотношение

$$\langle \alpha_j(t) \alpha_l(0) \rangle_H = \langle \alpha_l(t) \alpha_j(0) \rangle_{-H} \quad (1.35)$$

при наличии магнитного поля H^1). Классические уравнения движения имеют вид

$$\dot{p} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}, \quad \dot{q} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}, \quad (1.36)$$

где p и q представляют полный набор канонических переменных. Обозначим некоторое решение уравнения (1.36) через $\{p(t), q(t)\}$. Определим тогда решение, взаимное данному, следующим образом:

$$\begin{aligned}p^*(t) &= -p(-t), \\ q^*(t) &= q(-t).\end{aligned} \quad (1.37)$$

Поскольку

$$\frac{dp^*(t)}{dt} = \dot{p}(-t) = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} \Big|_{t \rightarrow -t} = -\frac{\partial \mathcal{H}(-p^*, q^*)}{\partial q^*}$$

¹⁾ Аналогичное доказательство можно провести и для вращающихся систем, но мы предлагаем это сделать читателям в качестве упражнения. В последующем изложении мы будем рассматривать системы в магнитном поле, а не вращающиеся системы, поскольку первые представляют больший физический интерес.

и

$$\frac{dq^*(t)}{dt} = -\dot{q}(-t) = -\left. \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \right|_{t \rightarrow -t} = -\frac{\partial \mathcal{H}(-p^*, q^*)}{\partial (-p^*)},$$

взаимное движение $\{p^*(t), q^*(t)\}$ (фиг. 2) будет являться решением канонических уравнений:

$$\frac{dp^*(t)}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}^*}{\partial q^*}, \quad \frac{dq^*(t)}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}^*}{\partial p^*}, \quad (1.38)$$

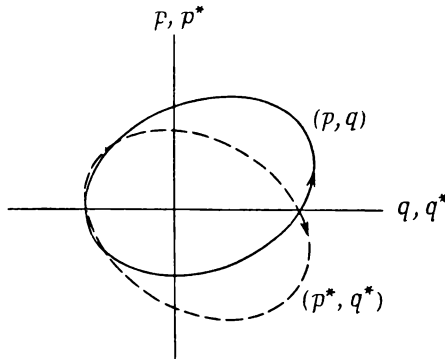
которые описывают динамическую систему с гамильтонианом

$$\mathcal{H}^*(p^*, q^*) = \mathcal{H}(-p^*, q^*). \quad (1.39)$$

Докажем теперь соотношение (1.35). Запишем

$$\langle \alpha_j(t) \alpha_l(0) \rangle_H = \int f_H(p_0, q_0) \alpha_j(p_t, q_t) \alpha_l(p_0, q_0) d\Gamma_0, \quad (1.40)$$

где (p_0, q_0) является начальной точкой в фазовом пространстве, элемент объема которого обозначен через $d\Gamma_0$, и (p_t, q_t) представляет движение фазовой точки, которая в момент времени $t=0$



Фиг. 2.

находилась в (p_0, q_0) и движется согласно уравнениям (1.36). Через $f_H(p_0, q_0)$ обозначена функция распределения в фазовом пространстве, причем H — магнитное поле, действующее на систему. Поскольку f представляет равновесное распределение, мы имеем для любого момента времени

$$f_H(p_0, q_0) d\Gamma_0 = f_H(p_t, q_t) d\Gamma_t. \quad (1.41)$$

Следовательно, уравнение (1.40) принимает вид

$$\begin{aligned}\langle \alpha_j(t) \alpha_l(0) \rangle_H &= \int f_H(p_0, q_0) \alpha_j(p_0, q_0) \alpha_l(p_{-t}, q_{-t}) d\Gamma_0 = \\ &= \int f_H(-p_0^*, q_0^*) \alpha_j(-p_0^*, q_0^*) \alpha_l(-p_t^*, q_t^*) d\Gamma^* = \\ &= \int f_{-H}(p_0^*, q_0^*) \varepsilon_j \alpha_j(p_0^*, q_0^*) \varepsilon_l \alpha_l(p_t^*, q_t^*) d\Gamma^* = \\ &= \varepsilon_j \varepsilon_l \langle \alpha_l(t) \alpha_j(0) \rangle_{-H}, \quad (1.42)\end{aligned}$$

так как при изменении направления магнитного поля гамильтониан преобразуется по закону

$$\mathcal{H}_H(p, q) = \mathcal{H}_{-H}(-p, q),$$

а функция распределения $f_H(-p_0^*, q_0^*)$ становится равной $f_{-H}(p_0^*, q_0^*)$. Величина ε_j в уравнении (1.42) равна $+1$ или -1 в зависимости от того, четна или нечетна переменная α_j по импульсу p . Таким образом, соотношения взаимности Онсагера теперь доказаны:

$$L_{jl}(H) = \varepsilon_j \varepsilon_l L_{lj}(-H). \quad (1.43)$$

В большинстве случаев ε_j и ε_l имеют один и тот же знак, так что (1.43) сводится к (1.28).

4. Другие способы доказательства соотношений Онсагера.

Такахаси [4] предложил изящную теорию тепловых флуктуаций для классических систем, которую мы здесь кратко воспроизведем. Он исходил из общего закона статистической механики, определяющего статистическое среднее $\langle u \rangle$ любой величины u в виде

$$\langle u \rangle = \frac{\int d\Gamma u \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)}{\int d\Gamma \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{kT}\right)}. \quad (1.44)$$

Предположим теперь, что гамильтониан \mathcal{H} содержит некоторый параметр x , так что сама величина u и $\langle u \rangle$ зависят от x . Дифференцируя (1.44) по x , получаем

$$\langle uX \rangle - \langle u \rangle \langle X \rangle = kT \left\{ \frac{\partial \langle u \rangle}{\partial x} - \left\langle \frac{\partial u}{\partial x} \right\rangle \right\}, \quad (1.45)$$

где X определяется соотношением

$$X = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x}. \quad (1.46)$$

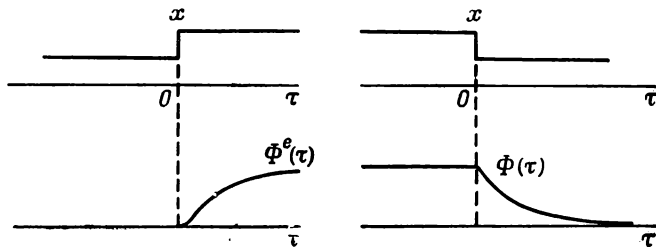
Поскольку величина u в этом уравнении произвольна, выберем ее в виде

$$u(P_\tau) \equiv u^\tau(P),$$

где P представляет фазовую точку, а P_τ — фазовую точку в момент времени τ , которая в момент $\tau = 0$ находилась в точке P . Через u^τ обозначено изменившееся вследствие движения значение u . Таким образом, имеем

$$\langle u^\tau X \rangle - \langle u^\tau \rangle \langle X \rangle = kT \left\{ \frac{\partial \langle u^\tau \rangle}{\partial x} - \left\langle \frac{\partial u^\tau}{\partial x} \right\rangle \right\}. \quad (1.47)$$

В правой части равенства $\langle u^\tau \rangle$ можно заменить на $\langle u \rangle$. Действительно, вследствие того, что система находится в равновесии, изменение величины u , обусловленное изменением параметра x



Фиг. 3.

на δx , при неизменной температуре системы T определяется соотношением

$$\frac{\partial \langle u^\tau \rangle}{\partial x} \delta x = \frac{\partial \langle u \rangle}{\partial x} \delta x.$$

Величина же

$$\left\langle \frac{\partial u^\tau}{\partial x} \right\rangle \delta x = \langle \delta u^\tau \rangle \quad (1.48)$$

представляет среднее изменение величины u в момент времени τ , если параметр x внезапно изменился на δx в момент $\tau = 0$ (фиг. 3). Следовательно, мы можем написать

$$\left\langle \frac{\partial u^\tau}{\partial x} \right\rangle = \Phi^e(\tau) \quad (1.49)$$

и назвать Φ^e функцией *последствия*. Можно положить также

$$\frac{\partial \langle u \rangle}{\partial x} = \Phi^e(\infty), \quad (1.50)$$

если система возвращается в положение равновесия по прошествии достаточно большого промежутка времени, причем температура существенно не меняется. Последнее соотношение справедливо не всегда, но оно выполняется в тех практически важных случаях, когда теплоемкость для степеней свободы, не связанных непосредственно с параметром x , значительно превышает теплоемкость для

степеней свободы, связанных с x . Предполагая это, уравнение (1.47) можно переписать в виде

$$\langle (u^\tau - \langle u \rangle) (X - \langle X \rangle) \rangle = kT \{ \Phi^e(\infty) - \Phi^e(\tau) \} = kT \Phi(\tau), \quad (1.51)$$

где функцию $\Phi(\tau)$ называют релаксационной функцией (см. фиг. 3). Уравнение (1.51) выражает общую зависимость между временной корреляцией тепловых флуктуаций, самопроизвольно возникающих в равновесной системе, и функцией последствия, или релаксационной функцией, которая описывает реакцию системы на внешнее воздействие, изменяющее параметр x . Это соотношение заменяет предположение Онсагера о применимости макроскопических законов для описания среднего затухания самопроизвольной флуктуации.

Пусть теперь $\{x_j\}$ — совокупность контролируемых параметров. Взяв за X и u в уравнении (1.51) величины X_j и X_l , получим для релаксационной функции

$$\langle (X_l^\tau - \langle X_l \rangle) (X_j - \langle X_j \rangle) \rangle = kT \Phi_{lj}(\tau). \quad (1.52)$$

Функция $\Phi_{lj}(\tau)$ описывает релаксацию величины X_l после прекращения действия возбуждения δx_j . Вместо (1.52) мы можем написать

$$\langle (X_l^\tau - X_l) X_j \rangle = kT \Phi_{lj}^e(\tau) = kT \left\langle \frac{\delta X_l(t+\tau)}{\delta x_j(t)} \right\rangle,$$

где $\delta X_l(t+\tau)/\delta x_j(t)$ — функциональная производная, описывающая влияние изменения $\delta x_j(t)$ в момент t на величину X_l в момент времени $t+\tau$. Как легко видеть из (1.42), соотношения взаимности выражаются в виде

$$\left\langle \frac{\delta X_l(t+\tau)}{\delta x_j(t)} \right\rangle_H = \epsilon_j \epsilon_l \left\langle \frac{\delta X_j(t+\tau)}{\delta x_l(t)} \right\rangle_{-H}. \quad (1.53)$$

Соотношения взаимности в такой форме являются более общими, чем соотношения Онсагера, и включают в себя последние.

Задача 3. Пусть возможные состояния системы определяются совокупностью $\{\lambda\}$, а динамическое движение системы можно некоторым образом аппроксимировать марковским процессом

$$\dot{P}_{\lambda\mu}(t) = - \sum_{\nu} P_{\lambda\mu}(t) \Lambda_{\mu\nu} + \sum_{\nu} P_{\lambda\nu}(t) \Lambda_{\nu\mu},$$

где $P_{\lambda\mu}(t)$ — вероятность найти систему в состоянии μ в момент времени t , зная, что она находилась в состоянии λ при $t=0$, а $\Lambda_{\nu\mu}$ — вероятность перехода. Заменяя левую часть уравнения (1.34) производной по времени, показать, что кинетический коэффициент L_{jl} выражается в виде

$$L_{jl} = \frac{1}{2k} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \langle (a_{j\lambda} - a_{j\mu}) (a_{l\lambda} - a_{l\mu}) \rangle \frac{\Lambda_{\lambda\mu}}{w},$$

где α_j — значение величины α_j в состоянии λ и $\bar{\omega}$ — полное число возможных состояний. Для простоты предполагается отсутствие магнитного поля и вращения системы [5].

§ 2. Линейные диссипативные системы

В § 1 мы видели, что феноменологические коэффициенты квазитермодинамической теории непосредственно связаны с флуктуационными процессами, происходящими в равновесной системе. Рассмотрим эту связь более подробно и выясним, какие выводы можно отсюда получить [6].

1. Реакция системы на динамическое возмущение. Рассмотрим реакцию системы на изменение сил, которое мы можем контролировать. Предположим, что возмущающая сила имеет динамическую природу и может быть представлена добавочным членом $\mathcal{H}_{\text{внешн.}}$ в гамильтониане системы, т. е.

$$\mathcal{H}_t = \mathcal{H}_{\text{внешн.}} + \mathcal{H}, \quad \mathcal{H}_{\text{внешн.}} = -AF(t), \quad (2.1)$$

где F — действующая сила и \mathcal{H} — невозмущенный гамильтониан.

Прежде всего рассмотрим классический случай, когда изучаемая система со статистической точки зрения описывается функцией распределения, подчиняющейся уравнению движения

$$\frac{\partial f_t}{\partial t} = - \sum \left(\frac{\partial f_t}{\partial q} \frac{\partial \mathcal{H}_t}{\partial p} - \frac{\partial f_t}{\partial p} \frac{\partial \mathcal{H}_t}{\partial q} \right) \equiv (\mathcal{H}_t, f_t), \quad (2.2)$$

где скобками обозначены скобки Пуассона:

$$(A, B) = \sum \left(\frac{\partial A}{\partial q} \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial q} \right).$$

Предполагая, что внешнее возмущение мало, представим функцию распределения в виде суммы невозмущенной части и малой добавки, описывающей возмущение:

$$f_t = f + \Delta f, \quad (2.3)$$

где f — равновесная функция распределения, удовлетворяющая условиям

$$(\mathcal{H}, f) = 0. \quad (2.4)$$

Подставляя (2.1) и (2.3) в уравнение (2.2), получаем

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial t} = (\mathcal{H}, \Delta f) - F(t)(A, f), \quad (2.5)$$

определяющее Δf в первом порядке по возмущению. Удобно записать уравнение (2.5) в виде

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial t} = iL\Delta f - F(t)(A, f), \quad (2.6)$$

подчеркивая тот факт, что скобки Пуассона являются линейным оператором, т. е.

$$iLg \equiv (\mathcal{H}, g). \quad (2.7)$$

Напомним, что невозмущенное, или естественное, движение системы представляется функцией $\exp(itL)$. Она описывает естественное движение точки в фазовом пространстве из положения P в положение P_t за промежуток времени t , что символически можно записать в виде

$$\exp(-itL)P_0 = P_t. \quad (2.8)$$

Соответственно, естественное движение любой динамической величины $A(p, q) \equiv A(P)$ дается выражением

$$A(t) \equiv A(P_t) = \exp(-itL)A(P_{t-\tau}),$$

которое является решением уравнения движения

$$\frac{dA}{dt} = (A, \mathcal{H}).$$

Это соответствует представлению Гейзенберга в квантовой механике.

Легко найти решение неоднородного уравнения (2.6); оно имеет вид

$$f(t) = - \int_{-\infty}^t \exp\{i(t-t')L\} (A, f) F(t') dt', \quad (2.9)$$

поскольку мы предположили, что $F(-\infty) = 0$ и $\Delta f(-\infty) = 0$. Другими словами, мы предполагаем, что в момент времени $t = -\infty$ система находилась в равновесии.

Таким образом, среднее значение произвольной величины B дается соотношением

$$\begin{aligned} \langle \Delta B(t) \rangle &= \int B \Delta f(t) d\Gamma = \\ &= - \int_{-\infty}^t dt' \int B \exp\{i(t-t')L\} (A, f) F(t') d\Gamma = \\ &= - \int_{-\infty}^t dt' F(t') \int (A, f) B(t-t') d\Gamma. \end{aligned}$$

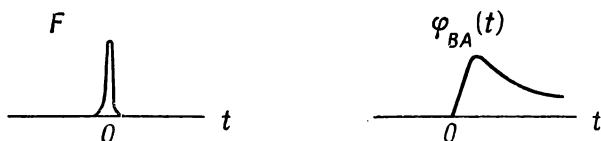
Это соотношение можно записать в виде

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \int_{-\infty}^t \varphi_{BA}(t-t') F(t') dt', \quad (2.10)$$

где ¹⁾

$$\varphi_{BA}(t) = \int (f, A) B(t) d\Gamma = \int f(A, B(t)) d\Gamma \quad (2.11)$$

определяется как *функция реакции*²⁾ (response function), которая описывает реакцию системы на действие внешнего импульса, приводящего к изменению среднего значения величины B (фиг. 4). Уравнение (2.11) можно интерпретировать следующим образом. Величина (A, f) является изменением функции распределения под действием внешнего импульса. Первое из уравнений (2.11) описывает влияние этого изменения функции распределения на среднее значение величины B по прошествии некоторого времени. Вместо того чтобы говорить об изменении функции распределения, можно представить себе, что внешний импульс влияет



Фиг. 4.

на движение самой величины B . Это влияние описывается членом $(A, B(t))$ во втором уравнении (2.11).

Если предположить, что распределение f является каноническим

$$f = C \exp(-\beta \mathcal{H}), \quad \beta = \frac{1}{kT},$$

то мы, очевидно, получим

$$(f, A) = \beta \dot{A} f.$$

Следовательно, уравнение (2.11) можно представить в виде

$$\varphi_{BA}(t) = \beta \langle \dot{A}(0) B(t) \rangle = -\beta \langle A(0) \dot{B}(t) \rangle, \quad (2.12)$$

где использовано условие стационарности

$$\frac{d}{dt} \langle A(t), B(t+\tau) \rangle = 0.$$

¹⁾ $\int B \exp(i\tau L) (A, f) d\Gamma = \int B(P_0) (A, f) (P_{-\tau}) d\Gamma_{P_0} =$
 $= \int B(P_{\tau}) (A, f) (P_0) d\Gamma_{P_{\tau}} = \int B(P_{\tau}) (A, f) (P_0) d\Gamma_{P_0},$

так как $d\Gamma_{P_{\tau}} = d\Gamma_{P_0}$.

²⁾ Иногда эту функцию называют *откликом*. — Прим. ред.

2. Квантовомеханический случай. От рассмотренной классической теории легко перейти к квантовомеханическому случаю. При этом функция распределения заменяется матрицей плотности ρ , скобки Пуассона — оператором коммутирования, а фазовое интегрирование — операцией свертки. В результате уравнение (2.5) перейдет в

$$\frac{\partial \Delta \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}, \Delta \rho] - \frac{1}{i\hbar} [A, \rho] F(t). \quad (2.13)$$

Введем для удобства линейный оператор \mathcal{H}^* , определяемый соотношением

$$\mathcal{H}^* G \equiv [\mathcal{H}, G].$$

Оператор \mathcal{H}^* действует на остальные операторы¹⁾. Используя это определение, запишем решение уравнения (2.13) в виде, аналогичном (2.9):

$$\Delta \rho = - \int_{-\infty}^t \exp \left\{ (t - t') \frac{\mathcal{H}^*}{i\hbar} \right\} \frac{1}{i\hbar} [A, \rho] \cdot F(t') dt'. \quad (2.14)$$

Таким образом, имеем

$$\overline{\Delta B(t)} = \text{Sp } \Delta \rho(t) B = - \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \text{Sp } [A, \rho] B(t - t') F(t') dt', \quad (2.15)$$

где

$$B(t) = \exp \left(it \frac{\mathcal{H}}{\hbar} \right) B \exp \left(- it \frac{\mathcal{H}}{\hbar} \right)$$

есть оператор в представлении Гейзенберга. Тогда функция реакции запишется следующим образом:

$$\varphi_{BA}(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Sp } [\rho, A] B(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Sp } \rho [A, B(t)], \quad (2.16)$$

что является квантовомеханическим аналогом выражения (2.11). Если предположить, что ρ — матрица канонического распределения, то

¹⁾ Оператор коммутирования a^* подчиняется следующим правилам: $a^* b^* - b^* a^* = [a, b]^*$; так как $[a, [b, c]] - [b, [a, c]] = [[a, b], c]$;

$$\exp(a^*) b = \exp(a) b \exp(-a),$$

$$\exp(a^*) b = \sum \frac{1}{n!} (a^*)^n b = \sum \frac{1}{n!} \overbrace{[a [a \dots [a, b] \dots]]}^n = \exp(a) b \exp(-a).$$

можно использовать тождество

$$\begin{aligned}
 [\rho, A] &\equiv \int_0^\beta \rho \exp(\lambda \mathcal{H}) [A, \mathcal{H}] \exp(-\lambda \mathcal{H}) d\lambda = \\
 &= i\hbar \int_0^\beta \rho \dot{A}(-i\hbar\lambda) d\lambda \quad (2.17)
 \end{aligned}$$

и переписать (2.16) в виде

$$\begin{aligned}
 \varphi_{BA}(t) &= \int_0^\beta d\lambda \operatorname{Sp} [\rho \dot{A}(-i\hbar\lambda) B(t)] = \\
 &= - \int_0^\beta d\lambda \operatorname{Sp} [\rho A(-i\hbar\lambda) \dot{B}(t)], \quad (2.18)
 \end{aligned}$$

что соответствует уравнению (2.12).

При подобном рассмотрении может возникнуть следующий серьезный вопрос: откуда нам известно, что вычисленное среднее значение $\langle B(t) \rangle$ действительно представляет собой величину, наблюдаемую в эксперименте? При этом затрагиваются две проблемы. Первая из них относится к использованию усреднения по статистическому ансамблю. Здесь мы имеем такое же положение, как и в обычной статистической механике, а именно, наблюдая лишь одну систему, отождествляем наблюдаемое значение некоторой величины со статистическим средним по ансамблю одинаковых систем. Мы имеем право провести такое отождествление, поскольку величина B и рассматриваемая система являются макроскопическими. Вторая проблема связана с тем, что процесс измерения может вызвать возмущения в рассматриваемой системе. Согласно (2.15), величина $\overline{\Delta B(t)}$ вычисляется как среднее по ансамблю, каждый член которого изменяется независимо от других и не испытывает возмущений в процессе измерения. В действительности же мы каким-то способом наблюдаем реакцию отдельной системы, так что она может непрерывно подвергаться возмущающему воздействию внешних сил. Это обстоятельство не принималось во внимание при вычислении (2.15). В настоящее время мы даже не знаем, каким образом это можно сделать. Оптимист может считать, что для таких величин, с которыми мы имеем дело, и для применяемых способов наблюдения такое квантовомеханическое возмущение будет несущественным.

3. Общее выражение для адмитанса и соотношения симметрии. Применим теперь соотношение (2.10) к случаю периоди-

ческого возмущения

$$F(t) = F_0 \exp(i\omega t) \text{ или } F(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} F_0 \exp(i\omega t + \varepsilon t). \quad (2.19)$$

Второе выражение мы написали для того, чтобы подчеркнуть, что возмущение было включено адиабатически в бесконечно отдаленный момент в прошлом. Для периодического возмущения реакцию системы можно записать в виде

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \operatorname{Re} \chi_{BA}(\omega) F_0 \exp(i\omega t), \quad (2.20)$$

где $\chi_{BA}(\omega)$ — комплексная восприимчивость, или адмитанс, которая является теперь просто фурье-образом функции реакции

$$\chi_{BA}(\omega) = \int_0^{\infty} \varphi_{BA}(t) \exp(-i\omega t) dt,$$

или

$$\chi_{BA}(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_0^{\infty} \varphi_{BA}(t) \exp(-i\omega t - \varepsilon t) dt. \quad (2.21)$$

Последнее соотношение получается при подстановке (2.19) в (2.10). Интегрируя по частям, уравнение (2.21) можно записать в другом виде:

$$\begin{aligned} \chi_{BA}(\omega) &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{i\omega + \varepsilon} \left\{ \varphi_{BA}(0) + \int_0^{\infty} \dot{\varphi}_{BA}(t) \exp(-i\omega t - \varepsilon t) dt \right\} = \\ &= \Phi_{BA}(0) - i\omega \int_0^{\infty} \Phi_{BA}(t) \exp(-i\omega t) dt. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Функция $\Phi_{BA}(t)$, определяемая выражением

$$\Phi_{BA}(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_t^{\infty} \varphi_{BA}(t') \exp(-\varepsilon t') dt', \quad (2.23)$$

называется релаксационной функцией и описывает релаксацию системы (см. фиг. 3).

Используя (2.12) и (2.18), можно проинтегрировать соотношение (2.23); для классического случая получаем

$$\Phi_{BA}(t) = \beta \langle AB(t) - A^0 B^0 \rangle; \quad (2.24)$$

для квантового случая имеем

$$\Phi_{BA}(t) = \int_0^{\beta} d\lambda \operatorname{Sp} [\rho A(-i\hbar\lambda) B(t)] - \beta \operatorname{Sp} \rho A^0 B^0, \quad (2.25)$$

где A^0 и B^0 обозначают инвариантные части A и B по отношению к невозмущенному движению. Величина A^0 определяется соотношением

$$A^0 = \lim_{s \rightarrow 0^+} s \int_0^{\infty} \exp(-st) A(t) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt, \quad (2.26)$$

т. е. равна среднему по времени. Следовательно, функция $\Phi_{BA}(t)$, определяемая выражениями (2.24) или (2.25), обладает тем свойством, что при $t \rightarrow \infty$ она не содержит константы, т. е. стремится к нулю или просто осциллирует. Это можно записать следующим образом:

$$\Phi(t) \sim 0 \quad \text{при } t \rightarrow \infty, \quad (2.27)$$

понимая предел в обобщенном смысле.

Легко определить свойства симметрии для функций $\Phi_{BA}(t)$ и $\chi_{BA}(\omega)$ ¹⁾. Поскольку симметрия $\Phi_{BA}(t)$ в классическом случае уже обсуждалась, мы изучим квантовый случай.

Релаксационная функция $\Phi_{BA}(t)$ имеет следующие свойства:

1. $\Phi_{BA}(t)$ действительна;
2. $\Phi_{BA}(-t) = \Phi_{AB}(t)$;
3. $\Phi_{BA}(t, H) = \epsilon_A \epsilon_B \Phi_{BA}(-t, -H) = \epsilon_A \epsilon_B \Phi_{AB}(t, -H)$. (2.28)

Докажем эти соотношения для функции

$$\Phi'_{BA}(t) = \int_0^{\beta} \alpha d\lambda \operatorname{Sp} \rho A(-i\hbar\lambda) B(t), \quad (2.29)$$

так как последний член в (2.25), очевидно, имеет ту же симметрию, что и $\Phi'_{BA}(t)$. Комплексно сопряженная функция равна

$$\begin{aligned} 1. \quad \overline{\Phi'_{BA}(t)} &= \int_0^{\beta} \operatorname{Sp} \rho B(t) A(i\hbar\lambda) d\lambda = \int_0^{\beta} \operatorname{Sp} \rho B(t - i\hbar\lambda) A d\lambda = \\ &= \int_0^{\beta} \operatorname{Sp} \rho B(t - i\hbar(\beta - \lambda)) A d\lambda = \int_0^{\beta} \operatorname{Sp} \rho AB(t + i\hbar\lambda) d\lambda = \Phi'_{BA}(t); \\ 2. \quad \Phi'_{BA}(-t) &= \int_0^{\beta} \operatorname{Sp} \rho AB(-t + i\hbar\lambda) d\lambda = \\ &= \int_0^{\beta} \operatorname{Sp} \rho A(t - i\hbar\lambda) B d\lambda = \int_0^{\beta} \operatorname{Sp} \rho BA(t + i\hbar\lambda) d\lambda = \Phi'_{AB}(t). \end{aligned}$$

¹⁾ Свойства симметрии для адмитанса в общем виде были рассмотрены Казимиrom [8].

3. При обращении времени, сопровождающемся изменением направления магнитного поля на обратное, волновая функция заменяется сопряженной ей функцией; следовательно

$$\epsilon_A \epsilon_B \overline{\Phi'_{BA}(-t, -H)} = \Phi'_{BA}(t, H).$$

В силу соотношения (2.22) теми же свойствами симметрии обладает и восприимчивость. Их удобно записать для функции $\sigma_{BA}(\omega)$ определенной следующим образом:

$$\sigma_{BA}(\omega) = \int_0^{\infty} \Phi_{BA}(t) \exp(-i\omega t) dt.$$

Она имеет такие свойства симметрии:

1. $\operatorname{Re} \sigma_{BA}(\omega) = \operatorname{Re} \sigma_{BA}(-\omega);$
2. $\operatorname{Im} \sigma_{BA}(\omega) = -\operatorname{Im} \sigma_{BA}(-\omega);$
3. $\sigma_{BA}(\omega, -H) = \epsilon_A \epsilon_B \sigma_{AB}(\omega, H).$

(2.30)

Следовательно,

1. $\operatorname{Re} \sigma_{BA}(\omega, H) = \operatorname{Re} \sigma_{BA}(-\omega, H) = \epsilon_A \epsilon_B \operatorname{Re} \sigma_{AB}(\omega, -H);$
2. $\operatorname{Im} \sigma_{BA}(\omega, H) = -\operatorname{Im} \sigma_{BA}(-\omega, H) = \epsilon_A \epsilon_B \operatorname{Im} \sigma_{AB}(\omega, -H).$

(2.31)

4. Корреляционная функция. Было найдено, что в общем случае адмитанс является просто фурье-образом функции реакции или релаксационной функции [см. (2.21), (2.22)]. Как уже обсуждалось выше, эти функции описывают влияние изменения некоторых переменных системы на другие переменные в последующий момент времени [соотношение (2.11)]. В классическом случае указанные функции определяются соотношениями (2.12) и (2.24). Однако в квантовомеханическом случае сама релаксационная функция

$$\Phi_{BA}(t) = \int_0^{\beta} d\lambda \operatorname{Sp} \rho A(-i\hbar\lambda) B(t) \quad (2.32)$$

не является корреляционной функцией. Квантовомеханическую корреляционную функцию величин $A(0)$ и $B(t)$, т. е. корреляцию величин A и B в различные моменты времени, можно определить выражением

$$\Psi_{BA}(t) = \operatorname{Sp} \rho \{A(0) B(t)\}, \quad (2.33)$$

где используется симметризованное произведение

$$\{AB\} = \frac{1}{2} (AB + BA),$$

так как $A(0)$ и $B(t)$ не обязательно коммутируют.

Можно показать, что функции $\Phi_{BA}(t)$ и $\Psi_{BA}(t)$ взаимно связаны следующими уравнениями:

$$\Phi_{BA}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma(t-t') \Psi_{BA}(t') dt', \quad (2.34)$$

$$\Psi_{BA}(t) = E_{\beta} \left(\frac{d}{i dt} \right) \Phi_{BA}(t), \quad (2.35)$$

где $E_{\beta}(\omega)$ — средняя энергия гармонического осциллятора с частотой ω при температуре $T = 1/k\beta$, т. е.

$$E_{\beta}(\omega) = \frac{\hbar\omega}{2} \operatorname{cth} \frac{\beta\hbar\omega}{2}, \quad (2.36)$$

а ядро интегрального оператора $\Gamma(t)$ определяется выражением

$$\Gamma(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(i\omega t) d\omega}{E_{\beta}(\omega)} = \frac{2}{\hbar\pi} \ln \operatorname{cth} \frac{\pi}{2\beta\hbar} |t|. \quad (2.37)$$

В классическом пределе

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \Gamma(t) = \beta\delta(t), \quad (2.38)$$

так что (2.34) совпадает с (2.24).

Вводя фурье-компоненты функций $\Phi_{BA}(t)$ и $\Psi_{BA}(t)$

$$\begin{aligned} f_{BA}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{BA}(t) \exp(-i\omega t) dt, \\ g_{BA}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{BA}(t) \exp(-i\omega t) dt, \end{aligned} \quad (2.39)$$

можно записать (2.34) и (2.35) в простой форме

$$g_{BA}(\omega) = E_{\beta}(\omega) f_{BA}(\omega). \quad (2.40)$$

Эти соотношения можно получить, выписывая явные выражения для матричных элементов и перестраивая затем ряды. Вместо этого

проведем вычисления следующим образом:

$$\begin{aligned}
 f_{BA}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_0^{\beta} \text{Sp } \rho AB(t + i\hbar\lambda) \exp(-i\omega t) d\lambda = \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_0^{\beta} \text{Sp } \rho AB(t + i\hbar\lambda) \exp[-i\omega(t + i\hbar\lambda) - \lambda\hbar\omega] d\lambda = \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\beta} d\lambda \exp(-\lambda\hbar\omega) \int_{-\infty + i\hbar\lambda}^{\infty + i\hbar\lambda} \text{Sp } \rho AB(t) \exp(-i\omega t) dt = \\
 &= \frac{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}{\hbar\omega} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Sp } \rho AB(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (2.41)
 \end{aligned}$$

При этом мы предполагаем, что

$$1) \lim_{\text{Re } t \rightarrow \pm \infty} \text{Sp } \rho AB(t) = 0,$$

2) функция $\text{Sp } \rho AB(t)$ аналитична по t в области $0 \leq \text{Im } t \leq \beta\hbar$. Аналогично мы можем показать, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \text{Sp } \rho AB(t) \exp(-i\omega t) dt = \exp(\beta\hbar\omega) \int_{-\infty}^{\infty} \text{Sp } \rho B(t) A \exp(-i\omega' t) dt. \quad (2.42)$$

В этом расчете берется канонический вид матрицы ρ . Из соотношений (2.41) и (2.42) легко получить (2.40). В заключение отметим, что функция $\Psi_{BA}(t)$ имеет такие же свойства симметрии, как и $\Phi_{BA}(t)$.

5. Простые примеры. Чтобы проиллюстрировать проведенное формальное рассмотрение физическими примерами, вычислим магнитную восприимчивость и проводимость системы.

1. Если магнитное поле $\mathbf{H}(t)$ действует на магнитное тело, то возмущение имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{внешн.}}(t) = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}(t). \quad (2.43)$$

Будем искать величину M_{μ} , возникающую при действии магнитного поля в направлении оси ν . Согласно (2.16), функция реакции в этом случае равна

$$\varphi_{\mu\nu}(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle [M_{\nu}, M_{\mu}(t)] \rangle, \quad (2.44)$$

а релаксационная функция

$$\Phi_{\mu\nu}(t) = \int_0^\beta \langle (M_\nu(-i\hbar\lambda) - M_\nu^0)(M_\mu(t) - M_\mu^0) \rangle d\lambda. \quad (2.45)$$

Комплексная восприимчивость $\chi_{\mu\nu}(\omega)$, согласно соотношению (2.22), определяется следующим образом:

$$\chi_{\mu\nu}(\omega) = \Phi_{\mu\nu}(0) - i\omega \int_0^\infty \Phi_{\mu\nu} \exp(-i\omega t) dt. \quad (2.46)$$

В частности, для статического магнитного поля имеем

$$\chi_{\mu\nu}(0) = \Phi_{\mu\nu}(0) = \int_0^\beta d\lambda \langle (M_\nu(-i\hbar\lambda) - M_\nu^0)(M_\mu - M_\mu^0) \rangle. \quad (2.47)$$

Сравним эту величину с изотермической восприимчивостью, которая имеет вид¹⁾

$$\chi_{\mu\nu}^T = \int_0^\beta d\lambda \langle \{M_\nu(-i\hbar\lambda) - \langle M_\nu \rangle\} (M_\mu - \langle M_\mu \rangle) \rangle. \quad (2.48)$$

Статическую восприимчивость $\chi_{\mu\nu}(0)$, определяемую соотношением (2.47), можно назвать восприимчивостью изолированной системы, поскольку при выводе уравнений мы рассматривали невозмущенное движение системы. Найденная восприимчивость будет совпадать либо с изотермической, либо с адиабатической восприимчивостью магнитного тела в зависимости от рассматриваемых физических условий. Чтобы величина $\chi_{\mu\nu}(0)$ была равна $\chi_{\mu\nu}^T$, необходимо присоединить рассматриваемую систему к большому тепловому резервуару. В этом случае можно ожидать, что

$$\langle M_\nu^0 M_\mu^0 \rangle = \langle M_\nu \rangle \langle M_\mu \rangle.$$

¹⁾ Соотношение (2.48) выводится следующим образом:

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \text{Sp} \{ \exp[-\beta(\mathcal{H} - H \cdot M)] M \} / \text{Sp} \exp[-\beta(\mathcal{H} - H \cdot M)] = \\ &= \{ \text{Sp} \exp(-\beta\mathcal{H}) (1 + \int_0^\beta d\lambda \exp(\lambda\mathcal{H}) (H \cdot M) \exp(-\lambda\mathcal{H})) M \} / \text{Sp} \exp(-\beta\mathcal{H}) + \\ &+ O(H) = \text{Sp} \rho M + \text{Sp} \rho \int_0^\beta d\lambda \exp(\lambda\mathcal{H}) (H \cdot M) \exp(-\lambda\mathcal{H}) (M - \langle M \rangle) + O(H). \end{aligned}$$

и различие между (2.47) и (2.48) пропадет. Если же рассматривать только само магнитное тело, то $\chi_{\mu\nu}(0)$ будет скорее адиабатической, а не изотермической восприимчивостью. Для парамагнитного тела различие между двумя типами восприимчивостей исчезает при $H \rightarrow 0$. В этом случае (2.47) и (2.48) можно записать просто в виде

$$\chi_{\mu\nu}^0 = \int_0^\beta \langle M_\nu(-i\hbar\lambda) M_\mu \rangle d\lambda. \quad (2.49)$$

Это уравнение является обобщением известного уравнения Ланджевена — Дебая $\chi = N\mu^2/3kT$, которое было получено сначала для системы независимых магнитных диполей. Кирквуд [9] (см. также [10]) обобщил это уравнение, рассмотрев систему взаимодействующих диполей, и записал его следующим образом:

$$\chi = \frac{\langle M^2 \rangle}{3kT}, \quad M = \sum \mu_i$$

$$\chi = \frac{N \langle \mu_0 \left(\mu_0 + \sum_{i \neq 0} \mu_i \right) \rangle}{3kT} = \frac{N \langle \mu_0 \mu_0^* \rangle}{3kT}. \quad (2.50)$$

Уравнение (2.49) является квантовомеханической формой уравнения Кирквуда, а уравнение (2.46) обобщает его на случай динамической восприимчивости. Уравнение (2.50) показывает, что статическая восприимчивость выражается через суммы пространственных корреляций диполей. Общая динамическая восприимчивость выражается через пространственно-временную корреляцию магнитных диполей.

2. Рассмотрим теперь явление электропроводности. Внешним возмущением является теперь электрическое поле

$$\mathcal{H}_{\text{внешн.}}(t) = - \sum_i e_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}(t). \quad (2.51)$$

Изменение компоненты тока j_μ в момент времени t после действия импульса внешнего поля E_ν описывается функцией

$$\varphi_{\mu\nu}(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Sp} \left[\rho, \sum e_i x_{i\nu} \right] \sum e_j \dot{x}_{j\mu}(t) =$$

$$= \int_0^\beta \langle \sum e_i \dot{x}_{i\nu} (-i\hbar\lambda) \sum e_j \dot{x}_{j\mu}(t) \rangle d\lambda = \int_0^\beta \langle j_\nu (-i\hbar\lambda) j_\mu(t) \rangle d\lambda, \quad (2.52)$$

где

$$j_\mu = \sum_i e_i \dot{x}_{i\mu} \quad (2.53)$$

есть плотность тока. Следовательно, тензор комплексной проводимости для периодического поля имеет вид

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = \int_0^{\infty} \exp(-i\omega t) dt \int_0^{\beta} d\lambda \langle j_{\nu}(-i\hbar\lambda) j_{\mu}(t) \rangle. \quad (2.54)$$

В частности, статическая проводимость равна

$$\sigma_{\mu\nu} = \int_0^{\infty} dt \int_0^{\beta} d\lambda \langle j_{\nu}(-i\hbar\lambda) j_{\mu}(t) \rangle. \quad (2.55)$$

Приведенные вычисления легко обобщить на случай нелокальной связи тока и электрического поля. Если электрическое поле является функцией от пространственных координат и времени, т. е. $E = E(\mathbf{r}, t)$, то плотность тока можно представить соотношением

$$j_{\mu}(\mathbf{r}, t) = \int \int K_{\mu\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \tau) E_{\nu}(\mathbf{r}', t - \tau) d\mathbf{r}' d\tau, \quad (2.56)$$

которое в общем случае является линейным и выражает закон причинности. Осуществляя фурье-преобразование соотношения (2.56), получаем

$$j_{\mu}(\mathbf{r}, \omega) = \int \bar{K}_{\mu\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) E_{\nu}(\mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}', \quad (2.57)$$

т. е. находим связь между током и полем в случае гармонического поля. Ядро $\bar{K}_{\mu\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega)$ имеет вид

$$\bar{K}_{\mu\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega) = \int_0^{\infty} \exp(-i\omega t) dt \int_0^{\beta} \langle j_{\nu}(\mathbf{r}, 0) j_{\mu}(\mathbf{r}', t + i\hbar\lambda) \rangle d\lambda. \quad (2.58)$$

В более общем случае ток можно записать в виде линейной функции от векторного потенциала.

6. Диссипативно-флуктуационная теорема. В 1928 г. Найквист [11] доказал теорему, согласно которой спектральная плотность тепловых шумов для контура, обладающего сопротивлением, пропорциональна абсолютной температуре, причем коэффициент пропорциональности определяется сопротивлением для каждой частоты. Эту теорему обсуждали и обобщали многие авторы. Я хотел бы упомянуть здесь работы Коллена и Велтона [12, 13], которые сформулировали теорему в общем виде, используя теорию возмущений. В настоящих лекциях будет приведено прямое доказательство теоремы, очень близкое к предложенному Колленом и Велтоном доказательству обобщенной теоремы Найквиста, которую теперь называют диссипативно-флуктуационной теоремой.

Смысл диссипативно-флуктуационной теоремы легче всего разъяснить на примере задачи о проводимости системы. Рассмотрим выражение (2.54) для проводимости. Наша задача состоит в том, чтобы связать проводимость $\sigma_{\mu\nu}(\omega)$ с фурье-компонентой корреляционной функции

$$\Psi_{\mu\nu}(t) = \langle \{j_\nu(0) j_\mu(t)\} \rangle. \quad (2.59)$$

Мы уже наполовину решили эту задачу, получив уравнение (2.40); теперь остается найти при помощи (2.39) связь между $\sigma_{\mu\nu}(\omega)$ и $f_{\mu\nu}(\omega)$, которая определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \sigma_{\mu\nu}(\omega) &= \int_0^\infty \varphi_{\mu\nu}(t) \exp(-i\omega t) dt = \\ &= \int_0^\infty \exp(-i\omega t) dt \int_{-\infty}^\infty d\omega' f_{\mu\nu}(\omega') \exp(i\omega' t) = \\ &= \pi f_{\mu\nu}(\omega) + i \int_{-\infty}^\infty \frac{f_{\mu\nu}(\omega') d\omega'}{\omega' - \omega}. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Поскольку, согласно второму соотношению (2.28), $\overline{f_{\mu\nu}(\omega)} = f_{\nu\mu}(\omega)$, разобьем тензор на симметричную и антисимметричную части $\sigma_{\mu\nu}^s(\omega)$ и $\sigma_{\mu\nu}^a(\omega)$.

Напомним теперь, что $\text{Re } \sigma_{\mu\nu}^s(\omega)$ и $\text{Im } \sigma_{\mu\nu}^a(\omega)$ являются диссипативными частями, тогда как $\text{Im } \sigma_{\mu\nu}^s(\omega)$ и $\text{Re } \sigma_{\mu\nu}^a(\omega)$ — недиссипативные части, поскольку последние компоненты связаны с электрическим полем, находящимся в противофазе с током. Для диссипативных частей из уравнения (2.60) следуют простые соотношения:

$$\text{Re } \sigma_{\mu\nu}^s(\omega) = \pi f_{\mu\nu}^s(\omega), \quad \text{Im } \sigma_{\mu\nu}^a(\omega) = \frac{\pi}{i} f_{\mu\nu}^a(\omega), \quad (2.61)$$

из которых в соответствии с (2.40) получаем

$$\begin{aligned} E_\beta(\omega) \text{Re } \sigma_{\mu\nu}^s(\omega) &= \pi g_{\mu\nu}^s(\omega) = \int_0^\infty \Psi_{\mu\nu}^s(t) \cos \omega t dt, \\ E_\beta(\omega) \text{Im } \sigma_{\mu\nu}^a(\omega) &= \frac{\pi}{i} g_{\mu\nu}^a(\omega) = - \int_0^\infty \Psi_{\mu\nu}^a(t) \sin \omega t dt, \end{aligned} \quad (2.62)$$

где $\Psi_{\mu\nu}^s$ и $\Psi_{\mu\nu}^a$ — соответственно четная и нечетная по времени корреляционные функции

$$\Psi_{\mu\nu}^{s,a}(t) = \frac{1}{2} \langle \{j_\nu(0) j_\mu(t) \pm j_\mu(0) j_\nu(t)\} \rangle. \quad (2.63)$$

Уравнения (2.62) выражают теорему Коллена — Велтона — Найквиста, устанавливающую связь диссипации с тепловыми флуктуациями.

Следует отметить, что недиссипативные части тензора не могут быть связаны со спектром корреляционной функции таким простым образом. Это объясняется тем, что они связаны с диссипативными частями соотношениями Крамерса — Кронига:

$$\begin{aligned}\operatorname{Im} \sigma_{\mu\nu}^s(\omega) &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Re} \sigma_{\mu\nu}^s(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \\ \operatorname{Re} \sigma_{\mu\nu}^a(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{Im} \sigma_{\mu\nu}^a(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'.\end{aligned}\quad (2.64)$$

Мы могли бы привести здесь сложные соотношения, выражающие недиссипативные части через корреляционные функции или их фурье-компоненты, но мы опустим их, за исключением следующей формулы:

$$\sigma_{\mu\nu}^a(0) = 2 \int_0^{\infty} \Psi_{\mu\nu}^a(t) dt \int_0^t \Gamma(\tau) d\tau. \quad (2.65)$$

Вместе с тем, согласно (2.62),

$$\sigma_{\mu\nu}^s(0) = \beta \int_0^{\infty} \Psi_{\mu\nu}^s(t) dt. \quad (2.66)$$

Это соотношение полезно тем, что оно является строгим выражением для статической проводимости.

В классическом пределе, когда $\hbar \rightarrow 0$, функция $E_\beta(\omega)$ в уравнении (2.62) переходит в kT , так что мы получаем соотношения

$$\begin{aligned}\operatorname{Re} \sigma_{\mu\nu}(\omega) &= \int_0^{\infty} \Psi_{\mu\nu}(t) \cos \omega t dt, \\ \operatorname{Im} \sigma_{\mu\nu}(\omega) &= -\int_0^{\infty} \Psi_{\mu\nu}(t) \sin \omega t dt,\end{aligned}\quad (2.67)$$

в которые входят как диссипативная, так и недиссипативная части.

Аналогичные теоремы справедливы для любого адмита́нса. Например, рассмотрим тензор магнитной восприимчивости

$$\chi_{\mu\nu} = \chi'_{\mu\nu} - i\chi''_{\mu\nu}, \quad (2.68)$$

где $\chi''_{s, \mu\nu}(\omega)$ и $\chi'_{a, \mu\nu}(\omega)$ — диссипативные члены. В частности, энергия поглощения линейно поляризованного излучения определяется соотношением

$$\begin{aligned}\chi''_{xx} &= \frac{\omega}{E_p(\omega)} \int_0^\infty \langle \{M_x(0) M_x(t)\} \rangle \cos \omega t \, dt = \\ &= \frac{\omega}{2E_p(\omega)} \int_{-\infty}^\infty \langle \{M_x(0) M_x(t)\} \rangle \cos \omega t \, dt,\end{aligned}\quad (2.69)$$

которое можно аппроксимировать следующим образом:

$$\chi''_{xx} = \frac{\omega}{2kT} \int_{-\infty}^\infty \langle \{M_x(0) M_x(t)\} \rangle \cos \omega t \, dt, \quad (2.70)$$

если интересующий нас интервал частот лежит в области, где

$$kT \gg \hbar\omega. \quad (2.71)$$

Это условие обычно выполняется в экспериментах по магнитному резонансу.

Задача 4. Используя соотношение (2.69), вычислить спектр поглощения для системы магнитных спинов, независимо прецессирующих в постоянном магнитном поле.

Задача 5. Имеется гармонический осциллятор, гамильтониан которого равен

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} p^2 + \frac{1}{2} \{1 + \alpha(t)\} q^2,$$

где при увеличении t $\alpha(t)$ меняется от 0 до α . Рассмотреть эту задачу методом теории возмущений [уравнение (2.6)], предполагая, что начальная функция распределения имеет вид

$$f(p, q) = f_0 \left\{ \frac{1}{2} (p^2 + q^2) \right\} \quad \text{и} \quad \alpha \ll 1.$$

7. Моменты и правила сумм. Интересно отметить, что, исходя из формального выражения (2.21) для адмитанса, можно получить доказательство некоторых общих соотношений, которые мы назовем правилами сумм (как обобщения известного правила сумм для силы гармонического осциллятора). Для адмитанса, определяемого формулой

$$\sigma(\omega) = \int_0^\infty \exp(-i\omega t) \varphi(t) \, dt, \quad (2.72)$$

имеем следующие соотношения:

1. Если функция $\varphi(t)$ четна по t , то

$$\varphi(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) \operatorname{Re} \sigma(\omega) d\omega,$$

так что имеют место формулы

$$\begin{aligned} \varphi(0) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \operatorname{Re} \sigma(\omega), \quad \ddot{\varphi}(0) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \omega^2 d\omega \operatorname{Re} \sigma(\omega), \\ \varphi^{(2n)}(0) &= (-1)^n \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \omega^{2n} d\omega \operatorname{Re} \sigma(\omega). \end{aligned} \quad (2.73)$$

Интегрируя соотношение (2.72) по частям, получаем

$$\operatorname{Im} \sigma(\omega) = -\frac{\dot{\varphi}(0)}{\omega} + \frac{\ddot{\varphi}(0)}{\omega^3} - \frac{\varphi^{(IV)}(0)}{\omega^5} + \dots \quad (2.74)$$

2. Если же функция $\varphi(t)$ нечетна по t , то

$$\varphi(t) = \frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega t) \operatorname{Im} \sigma(\omega) d\omega,$$

так что имеют место соотношения

$$\begin{aligned} \dot{\varphi}(0) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \omega d\omega \operatorname{Im} \sigma(\omega), \quad \varphi^{(III)}(0) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \omega^3 d\omega \operatorname{Im} \sigma(\omega), \\ \varphi^{(2n+1)}(0) &= (-1)^n \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \omega^{2n+1} d\omega \operatorname{Im} \sigma(\omega). \end{aligned} \quad (2.75)$$

Подобным же образом получаем соотношения, аналогичные (2.74):

$$\operatorname{Re} \sigma(\omega) = -\frac{\dot{\varphi}(0)}{\omega^2} + \frac{\varphi^{(III)}(0)}{\omega^4} + \dots \quad (2.76)$$

Эти математические соотношения позволяют нам сформулировать следующее утверждение, которое является наиболее общим выражением правила сумм:

Начальные значения производных по времени от функции реакции определяют моменты для частотного распределения *диссипативных частей* адмитанса, а также коэффициенты разложения недиссипативных частей в ряды по обратным степеням частоты. Другими словами, эти моменты и коэффициенты разложения определяются главным образом статическим поведением системы при равновесии. Следует отметить, что разложения (2.74) и (2.76) являются не обычными степенными рядами, а *асимптотическими* разложениями. Это замечание очень важно.

Чтобы проиллюстрировать эту теорему, вычислим в качестве примера тензор проводимости для системы заряженных частиц в магнитном поле, гамильтониан которой имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_v \sum_i \frac{1}{2m_i} \left\{ P_{iv} - \frac{e_i}{c} A_v(\mathbf{r}_i) \right\}^2 + \bar{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n), \quad (2.77)$$

где \mathbf{A} — вектор-потенциал. Скорость частиц определяется соотношением

$$\mathbf{v}_{iv} = \frac{\Pi_{iv}}{m_i} = \frac{1}{m_i} \left(P_{iv} - \frac{e_i}{c} A_v(\mathbf{r}_i) \right). \quad (2.78)$$

Предположим, что статическое магнитное поле направлено вдоль оси z . Тогда имеют место коммутационные соотношения

$$[\Pi_{jx}, \Pi_{jy}] = -\frac{\hbar}{i} \frac{e_j H}{c} \equiv -\frac{\hbar}{i} m_j \omega_j^0; \quad \omega_j^0 = \frac{e_j H}{m_j c}, \quad (2.79)$$

и уравнения движения

$$\begin{aligned} \dot{\Pi}_{jx} &= \omega_j^0 \Pi_{jy} - \frac{\partial \bar{V}}{\partial x_j}, & \Pi_{jx} &= m_j \dot{x}_j, \\ \dot{\Pi}_{jy} &= -\omega_j^0 \Pi_{jx} - \frac{\partial \bar{V}}{\partial y_j}, & \Pi_{jy} &= m_j \dot{y}_j, \\ \dot{P}_{jz} &= -\frac{\partial \bar{V}}{\partial z_j}, & P_{jz} &= m_j \dot{z}_j. \end{aligned} \quad (2.80)$$

Согласно (2.52), найдем

$$\varphi_{\mu\nu}(0) = \frac{1}{i\hbar} \left\langle \left[\sum_j e_j x_{j\nu}, \sum_l e_l \dot{x}_{l\mu} \right] \right\rangle = \sum_j \frac{e_j^2}{m_j} \delta_{\mu\nu} = \sum_r \frac{n_r e_r^2}{m_r} \delta_{\mu\nu}, \quad (2.81)$$

где r обозначает тип носителей заряда, n_r — плотность носителей r -го типа. Последняя формула получена из правила коммутации

$$[x_{j\nu}, \dot{x}_{l\mu}] = \frac{i\hbar}{m_j} \delta_{jl} \delta_{\mu\nu}.$$

Используя правила коммутации и уравнения движения, легко написать выражения для начальных значений нескольких первых производных от функции реакции¹⁾

$$\dot{\varphi}_{\mu\nu}(0) = \sum_r \frac{n_r e_r^2}{m_r} \begin{bmatrix} 0 & \bar{\omega}_0 & 0 \\ -\bar{\omega}_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (2.82)$$

¹⁾ $\dot{\varphi}_{\mu\nu}(0) = \frac{1}{i\hbar} \langle [j_\mu, j_\nu] \rangle$, $\ddot{\varphi}_{\mu\nu}(0) = \frac{1}{i\hbar} \langle [\dot{j}_\mu, \dot{j}_\nu] \rangle$.

$\varphi_{\mu\nu}^{(III)}(0) = -\frac{1}{i\hbar} \langle [j_\mu, j_\nu] \rangle$, $\varphi_{\mu\nu}^{(IV)}(0) = -\frac{1}{i\hbar} \langle [\ddot{j}_\mu, \ddot{j}_\nu] \rangle$.

где

$$\bar{\omega}_0 = \frac{\sum_r (n_r e_r^2 / m_r) \omega_r^0}{\sum_r n_r e_r^2 / m_r}; \quad (2.83)$$

$$\ddot{\varphi}_{\mu\nu}(0) = - \sum_r \frac{n_r e_r^2}{m_r} \begin{bmatrix} \bar{\omega}_0^2 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{\omega}_0^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} - \sum_j \sum_l \frac{e_j e_l}{m_j m_l} \left\langle \frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial x_{j\mu} \partial x_{l\nu}} \right\rangle,$$

где

$$\begin{aligned} \bar{\omega}_0^2 &= \frac{\sum_r (n_r e_r^2 / m_r) (\omega_r^0)^2}{\sum_r n_r e_r^2 / m_r}; \\ \varphi_{\mu\nu}^{(III)}(0) &= \sum_r \frac{n_r e_r^2}{m_r} \begin{bmatrix} 0 & -\bar{\omega}_0^3 & 0 \\ \bar{\omega}_0^3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} - \\ &- \sum_j \sum_l \frac{e_j e_l}{m_j m_l} \begin{bmatrix} 0; \left\langle \omega_l^0 \frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial x_j \partial x_l} + \omega_j^0 \frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial x_j \partial x_l} \right\rangle; \omega_j^0 \left\langle \frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial y_j \partial z_l} \right\rangle \\ - \left\langle \omega_l^0 \frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial x_j \partial x_l} + \omega_j^0 \frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial y_j \partial y_l} \right\rangle; 0; - \omega_j^0 \left\langle \frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial x_j \partial z_l} \right\rangle \\ - \omega_j^0 \left\langle \frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial z_l \partial y_l} \right\rangle; \omega_j^0 \left\langle \frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial z_l \partial x_j} \right\rangle; 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.84)$$

где

$$\bar{\omega}_0^3 = \frac{\sum_r (n_r e_r^2 / m_r) (\omega_r^0)^3}{\sum_r n_r e_r^2 / m_r}.$$

Согласно (2.73), простейшее правило сумм имеет вид

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \operatorname{Re} \sigma_{\mu\nu}^s(\omega) d\omega = \sum_r \frac{n_r e_r^2}{m_r} \delta_{\mu\nu}. \quad (2.85)$$

Для систем, в которых частицы движутся независимо друг от друга, это правило сводится к приводимому в учебниках известному правилу сумм для силы осциллятора. Следует особо подчеркнуть, что правило сумм в данной форме является совершенно общим. Оно выполняется независимо от вида взаимодействия между частицами и справедливо также независимо от типа статистики и температуры. Такая универсальность правила сумм недостаточно

отмечалась. Необходимо иметь в виду, что рассматриваемые правила сумм совершенно универсальны.

Для недиссипативной части в соответствии с (2.85) имеем

$$\sigma_{\mu\nu}^s(\omega) \sim - \sum_r \frac{n_r e_r^2}{m_r \omega} \delta_{\mu\nu}, \quad (\omega \rightarrow \infty). \quad (2.86)$$

Это соотношение легко понять: при очень высоких частотах внешнего поля реакция системы определяется только инерцией частиц.

Для антисимметричной части получаем следующие правила:

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \omega d\omega \operatorname{Im} \sigma_{xy}^a(\omega) = \sum_r \frac{n_r e_r^2}{m_r} \bar{\omega}_0 \equiv \sum_r \frac{n_r e_r^3 H}{m_r^2 c} \quad (2.87)$$

и

$$\operatorname{Re} \sigma_{xy}^a(\omega) \sim - \sum_r \frac{n_r e_r^2}{m_r} \frac{\bar{\omega}_0}{\omega^2}. \quad (2.88)$$

Последний результат также легко понять.

Другие интересные выводы можно сделать из соотношений (2.83) и (2.84). В частности, исследуем поведение при высоких частотах недиссипативной части адмитанса, определяющей показатель преломления. Диэлектрическая проницаемость записывается в виде

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' = 1 + \frac{4\pi\sigma}{i\omega}, \quad (2.89)$$

или

$$\epsilon' = 1 + \frac{4\pi}{\omega} \operatorname{Im} \sigma; \quad \epsilon'' = \frac{4\pi}{\omega} \operatorname{Re} \sigma.$$

Таким образом, в принципе можно определить поведение функций $\operatorname{Re} \epsilon_s$ или $\operatorname{Im} \epsilon_a$ при высоких частотах, если известно статистическое распределение зарядов при равновесии.

Если предположить, что потенциальная энергия имеет вид

$$\bar{V} = \sum v_{jl} (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l), \quad (2.90)$$

то получим

$$\sum_j \sum_l \frac{e_j e_l}{m_j m_l} \left\langle \frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial x_{j\mu} \partial x_{l\nu}} \right\rangle = \sum_{\text{пары } j, l} \left(\frac{e_j}{m_j} - \frac{e_l}{m_l} \right)^2 \left\langle \frac{\partial^2 v_{jl}}{\partial x_{j\mu} \partial x_{l\nu}} \right\rangle$$

и

$$\begin{aligned} \sum_j \sum_l \frac{e_j e_l}{m_j m_l} \omega_j^0 \left\langle \frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial x_{j\mu} \partial x_{l\nu}} \right\rangle = \\ = \frac{H}{c} \sum_{\text{пары } j, l} \left(\frac{e_j}{m_j} - \frac{e_l}{m_l} \right)^2 \left(\frac{e_j}{m_j} - \frac{e_l}{m_l} \right) \left\langle \frac{\partial^2 v_{jl}}{\partial x_{j\mu} \partial x_{l\nu}} \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.91)$$

Эти соотношения определяют последующие члены разложения, начальные члены которого даются соотношениями (2.86) и (2.88).

Для простоты рассмотрим плазму, адмитанс которой при высоких частотах определяется свободными электронами. В этом случае мы сразу получаем

$$\epsilon'_{xx} = \epsilon'_{yy} = 1 - \frac{4\pi ne^2}{m\omega^2} \left(1 + \frac{\omega_0^2}{\omega^2} + \frac{1}{m\omega^2} \left\langle \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right\rangle + \dots \right), \quad (2.92)$$

$$\text{Re } \sigma_{xy} = \frac{ne^2 \omega_0}{m\omega^2} \left(1 + \frac{\omega_0^2}{\omega^2} + \frac{1}{m\omega^2} \left\langle \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right\rangle + \dots \right), \quad (2.93)$$

$$\left(\omega_0 = \frac{eH}{mc}, \quad e > 0 \right),$$

где $\psi = \sum_l' v_{jl}$ есть потенциал электрона, находящегося в силовом поле, создаваемом ионами и нейтральными атомами [кулоновское взаимодействие между свободными электронами автоматически исключается из соотношений (2.90) и (2.91)]. Соотношение (2.92) определяет поправку к значению критической частоты (плазменной частоты) для свободных электронов, т. е.

$$\omega_l^2 = \omega_p^2 + \omega_0^2 + \frac{1}{3m} \langle \Delta \psi \rangle + \dots$$

$$\left(\omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m} \right). \quad (2.94)$$

Подобным же образом можно рассмотреть и другие явления. Для магнитного тела получим соотношения

$$- \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \text{Im } \chi_{\mu\nu}^s(\omega) \frac{d\omega}{\omega} = \chi_{\mu\nu}^s(0), \quad (2.95)$$

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \text{Im } \chi_{\mu\nu}^s(\omega) \omega d\omega = - \lim_{\omega \rightarrow \infty} \omega^2 \text{Re } \chi_{\mu\nu}^s(\omega) =$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \langle [M_\nu, \dot{M}_\mu] \rangle = \int_0^\beta \langle \dot{M}_\nu(-i\hbar\lambda) \dot{M}_\mu \rangle d\lambda; \quad (2.96)$$

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \text{Re } \chi_{\mu\nu}^a(\omega) d\omega = - \lim_{\omega \rightarrow \infty} \omega \text{Im } \chi_{\mu\nu}^a(\omega) = \frac{i}{\hbar} \langle [M_\mu, M_\nu] \rangle \quad (2.97)$$

и т. д. Некоторые из этих результатов достаточно хорошо известны; однако соотношение (2.97) представляет особый интерес. Из него получаем

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \text{Re } \chi_{xy}^a(\omega) d\omega = - \lim_{\omega \rightarrow \infty} \omega \text{Im } \chi_{\mu\nu}^a(\omega) = - \sum_r \gamma_r \bar{M}_{rz}, \quad (2.98)$$

где γ_r — гиромагнитное отношение, а \overline{M}_{rz} — средняя намагниченность r -ой компоненты системы. Это правило сумм выполняется независимо от типа взаимодействия между частицами системы.

Задача 6. Правило сумм для электронов, находящихся в некоторой зоне проводимости кристалла, имеет вид

$$\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re} \sigma_{\mu\nu}^s(\omega) d\omega = - \lim_{\omega \rightarrow \infty} \omega \operatorname{Im} \sigma_{\mu\nu}^s(\omega) = e^2 \operatorname{Sp} \rho \frac{\partial^2 E}{\partial p_\nu \partial p_\mu},$$

где $E(\mathbf{p})$ — энергия электрона с импульсом \mathbf{p} в кристалле. Это правило сумм выполняется, если пренебречь переходами между зонами. Доказать это утверждение.

8. Соотношения Эйнштейна. Интересно отметить, что из выражения для проводимости (2.55) вытекает известное соотношение Эйнштейна

$$\mu = \frac{eD}{kT},$$

где μ — подвижность частицы и D — коэффициент диффузии. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим простейший пример, когда классические частицы движутся независимо. В этом случае из общего выражения следует

$$\sigma_{\mu\nu}^s = \frac{ne^2}{kT} \int_0^{\infty} \langle v_\nu(0) v_\mu(t) \rangle dt.$$

С другой стороны,

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \langle v_\nu(0) v_\mu(t) \rangle dt &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_0^T \int_0^T \langle v_\nu(t') v_\mu(t) \rangle dt dt' = \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \langle (x_\nu(T) - x_\nu(0))(x_\mu(T) - x_\mu(0)) \rangle = D_{\mu\nu}, \end{aligned} \quad (2.99)$$

согласно определению коэффициента диффузии. Следовательно, мы получаем соотношение Эйнштейна

$$\sigma_{\mu\nu}^s = \frac{ne^2 D_{\mu\nu}}{kT}. \quad (2.100)$$

Наиболее общее выражение соотношения Эйнштейна имеет вид

$$\sigma_{\mu\nu}^s = \frac{e^2 D_{\mu\nu}}{(\partial \zeta / \partial n)_T} = \overline{\Delta n^2} e^2 D_{\mu\nu}, \quad (2.101)$$

где ζ — химический потенциал и $\overline{\Delta n^2}$ — средняя флуктуация плотности числа частиц. Это соотношение справедливо для любой

системы даже при наличии взаимодействия между частицами или в статистически вырожденном состоянии. Для классической системы независимых частиц $\overline{\Delta n^2} = n/kT$, так что уравнение (2.101) переходит в (2.100).

Эта общая форма соотношения Эйнштейна была выведена в предположении, что поток частиц определяется комбинацией градиентов электростатического потенциала и химического потенциала. Такое предположение выполняется обычно лишь для симметричной части проводимости. Однако, как отметили Касуйи и Накаджима, антисимметричные части тензора проводимости и тензора диффузии могут и не быть связаны соотношениями Эйнштейна. Отклонение от соотношения Эйнштейна, по-видимому, должно сказываться при низких температурах и сильных магнитных полях, когда доминирующую роль начинают играть квантовые эффекты.

9. Электронная проводимость в магнитном поле. В качестве примера применения теории обсудим теперь более подробно гальваномагнитный эффект [14,15]. Рассмотрим систему электронов в металле или в полупроводнике, для которых справедливо зонное приближение. Обозначим через $\mathcal{H}_0(\mathbf{p})$ энергию электрона с импульсом \mathbf{p} в кристалле. Пренебрегая для простоты возможностью переходов между зонами, можно записать эффективный гамильтониан в виде

$$\mathcal{H}(\Pi, \mathbf{r}) = \mathcal{H}_0(\Pi) + U(\mathbf{r}); \quad (2.102)$$

здесь квазиимпульс Π определяется выражением

$$\Pi = \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}), \quad (2.103)$$

где $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ — вектор-потенциал магнитного поля и U — потенциал возмущения, вызывающего рассеяние электронов. Предполагается, что благодаря использованию зонного приближения произведен учет взаимодействия электронов между собой и между электронами и ионами идеальной решетки кристалла.

Чтобы определить коэффициенты разложения по функциям Ванье, координату \mathbf{r} следует считать дискретной величиной. Однако в достаточно хорошем приближении ее можно рассматривать как непрерывную. Если магнитное поле \mathbf{H} направлено вдоль оси z , то по определению имеем

$$[\Pi_x, \Pi_y] = \frac{\hbar e H}{ic}, \quad [\Pi_x, x] = [\Pi_y, y] = \frac{\hbar}{i}, \quad (2.104)$$

$$\Pi_z \equiv p_z$$

и другие обычные соотношения коммутации. Уравнения движения легко получить, используя гамильтониан (2.102); именно:

$$\begin{aligned}\dot{\Pi}_x &= -\frac{eH}{c} \frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial \Pi_y} - \frac{\partial U}{\partial x}, & \dot{x} &= \frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial \Pi_x}, \\ \dot{\Pi}_y &= \frac{eH}{c} \frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial \Pi_x} - \frac{\partial U}{\partial y}, & \dot{y} &= \frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial \Pi_y}, \\ \dot{p}_z &= -\frac{\partial U}{\partial z}, & \dot{z} &= \frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial p_z}.\end{aligned}\quad (2.105)$$

Эти уравнения справедливы как в классическом, так и в квантово-механическом случае. Введем теперь относительные координаты (ξ, η) и координаты центра (X, Y) , определив их следующим образом:

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{c}{eH} \Pi_y, & \eta &= -\frac{c}{eH} \Pi_x, \\ X &= x - \xi, & Y &= y - \eta.\end{aligned}\quad (2.106)$$

Для этих координат имеем соотношения

$$\begin{aligned}[\xi, \eta] &= \frac{\hbar c}{ieH} \equiv \frac{l^2}{i}; & [X, Y] &= -\frac{\hbar c}{ieH} = -\frac{l^2}{i}, \\ l^2 &\equiv \frac{\hbar c}{eH}.\end{aligned}\quad (2.107)$$

Следовательно, совокупность переменных (ξ, η) или (Π_x, Π_y) , (X, Y) и (p_z, z) является канонической. Очевидно, что при отсутствии возмущения координаты центра (X, Y) остаются постоянными¹⁾. Следовательно, электроны совершают спиральное движение с постоянным импульсом p_z , если в пространстве импульсов линия пересечения поверхности постоянной энергии

$$\mathcal{H}_0(\Pi) = E$$

и плоскости

$$p_z = \text{const}$$

представляет собой замкнутую петлю C . Проекция C' пространственной орбиты C на плоскость $x - y$ подобна C по форме, но повернута на 90° и отличается по размеру в c/eH раз.

Запишем теперь тензор проводимости в виде

$$\sigma_{\mu\nu} = e^2 \int_0^\infty dt \int_0^\beta d\lambda \langle v_\nu (-i\hbar\lambda) v_\mu(t) \rangle; \quad (2.108)$$

¹⁾ Согласно (2.105),

$$\dot{X} = \frac{c}{eH} \frac{\partial U}{\partial y}, \quad \dot{Y} = -\frac{c}{eH} \frac{\partial U}{\partial x}.$$

готический шрифт означает, что операторы берутся в представлении вторичного квантования:

$$v_v = \int \psi^\dagger v_v \psi dr,$$

где ψ и ψ^\dagger — квантованные волновые функции. В плоскости x - y скорость можно разделить на две части:

$$(v_v) = \begin{pmatrix} \dot{\xi} + \dot{X} \\ \dot{\eta} + \dot{Y} \end{pmatrix}. \quad (2.109)$$

Следовательно, тензор проводимости можно выразить либо через полную скорость v , либо через скорость смещения центра (\dot{X}, \dot{Y}) и относительную скорость ($\dot{\xi}, \dot{\eta}$). Можно показать, что первое представление, которое мы назовем *v-представлением*, соответствует классической теории, или обычному методу, основанному на теории явлений переноса, и удобно в случае *слабых полей*. Под слабым полем здесь понимается такое поле H , в котором электроны обычно испытывают рассеяние, прежде чем совершат полный оборот в винтовом движении (т. е. поле, в котором $\omega_0 \tau_r \ll 1$, где ω_0 — циклотронная частота, τ_r — время релаксации). Наоборот, второе представление, которое мы будем кратко называть (ξ - X)-*представлением*, особенно удобно в случае *сильных полей*, где электроны, совершающие циклотронное движение, относительно редко испытывают рассеяние ($\omega_0 \tau_r \gg 1$). В этой области квантовые эффекты особенно важны.

В общем случае можно ожидать, что в (ξ - X)-представлении тензор проводимости будет состоять из четырех частей, включая перекрестные члены по относительной скорости и скорости центра. Однако можно доказать, что, как и в случае *статической* проводимости, перекрестные члены отсутствуют; это сильно упрощает задачу. Таким образом, симметричная часть дается выражением

$$\begin{aligned} \sigma_{\mu\nu}^s &= e^2 \int_0^\infty dt \int_0^\beta \langle \dot{X}_\nu(-t\hbar\lambda) \dot{X}_\mu(t) \rangle d\lambda = \\ &= \frac{e^2}{2kT} \int_{-\infty}^\infty \langle \{ \dot{X}_\nu(0) \dot{X}_\mu(t) \} \rangle dt, \quad (\mu, \nu) = (x, y), \end{aligned} \quad (2.110)$$

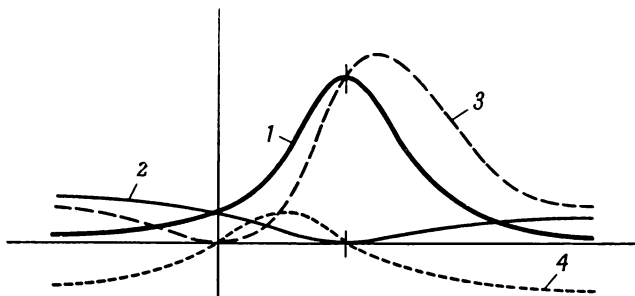
а антисимметричная часть имеет вид

$$\sigma_{xy}^a = \frac{enc}{H} + e^2 \int_0^\infty dt \int_0^\beta d\lambda \langle \dot{Y}(-t\hbar\lambda) \dot{X}(t) \rangle. \quad (2.111)$$

Чтобы яснее представить истинную картину, рассмотрим зависящую от частоты проводимость. На фиг. 5 схематически показаны все компоненты тензора $\sigma_{xx}(\omega)$. Эти кривые соответствуют фурье-компонентам корреляционных функций

$$\langle v_x(0) v_x(t) \rangle, \quad \langle \dot{X}(0) \dot{X}(t) \rangle, \quad \langle \dot{\xi}(0) \dot{\xi}(t) \rangle \text{ и } \langle \dot{\xi}(0) \dot{X}(t) \rangle.$$

Величина $\langle \dot{X}(0) \dot{X}(t) \rangle$ определяет полную проводимость только в статическом случае. Из фиг. 5 видно также, что v -представление в основном описывает уширение линий циклотронного



Фиг. 5. Фурье-компоненты корреляционных функций компо-

нент скорости в магнитном поле: $\int \langle v_x(0) v_x(t) \rangle \exp(-i\omega t) dt$

(кривая 1), $\int \langle \dot{X}(0) \dot{X}(t) \rangle \exp(-i\omega t) dt$ (кривая 2),

$\int \langle \dot{\xi}(0) \dot{\xi}(t) \rangle \exp(-i\omega t) dt$ (кривая 3), $\int \langle \dot{\xi}(0) \dot{X}(t) \rangle \exp(-i\omega t) dt$

(кривая 4).

резонанса; статическая проводимость определяется „хвостом“ кривой уширенного циклотронного резонанса при $\omega = 0$.

Из соотношения (2.110) видно, что статическая проводимость непосредственно определяется соотношением Эйнштейна, где коэффициент диффузии выражается через координаты центра. При столкновении электрона с примесью или фоном центр совершает переход из одного положения в другое. При вычислении коэффициента диффузии необходимо учитывать корреляцию между последовательными переходами. Нетрудно видеть, что выражение (2.110) можно разложить по теории возмущения, что соответствует разложению величины, входящей в классическое выражение для σ_{xy} :

$$\frac{\tau_r}{1 + \omega_0^2 \tau_r^2} = \frac{1}{\omega_0^2 \tau_r} - \frac{1}{\omega_0^4 \tau_r^3} + \dots \quad (2.112)$$

Для сильных полей ($\omega_0 \tau_r \gg 1$) сохраняется лишь первый член. Это упрощает рассмотрение упомянутых выше корреляций. В этом пределе соотношение (2.110) принимает вид

$$\sigma_{\mu\nu}^s = \frac{e^2 n_{\text{эфф.}}}{2kT} \left\langle \frac{\Delta X_\mu \Delta X_\nu}{\tau} \right\rangle, \quad (2.113)$$

где $n_{\text{эфф.}}$ — эффективное число электронов в единице объема, $\langle \Delta X_\mu, \Delta X_\nu \rangle$ — смещение центра в течение процесса рассеяния и $1/\tau$ — вероятность такого рассеяния. Вычисления можно провести, используя соотношение (2.110), записанное в матричной форме:

$$\sigma_{11} = \frac{e^2}{2kT} \left\langle \sum_n \sum_m f(\epsilon_n) \{1 - f(\epsilon_m)\} \left| \langle n | \dot{X} | m \rangle \right|^2 \Delta_{mn} \right\rangle_{\text{решет.}}. \quad (2.114)$$

Здесь ϵ_n — энергия электрона и f — распределение Ферми. Среднее по решетке следует вычислять, используя распределение фононов или хаотическое распределение рассеивающих неоднородностей (Δ_{mn} учитывает сохранение энергии).

Первый член в соотношении (2.111) связан с относительным движением; его легко объяснить, обращаясь к уравнению движения (2.105). Этот член обусловлен дрейфом частиц в магнитном поле и дает предельное значение проводимости в том случае, когда рассеянием можно пренебречь. Второй член соотношения (2.111) можно интерпретировать так же, как это было сделано для соответствующего члена в симметричной части.

Прежняя теория, которую развил Титеика [18], и более поздняя теория, принадлежащая Давыдову и Померанчуку [19], основана на соотношении (2.110), хотя авторы получили его интуитивным путем и не представляли себе полностью его значения. Нами были выполнены расчеты гальваномагнитного эффекта, но подробные данные еще не опубликованы¹⁾.

10. Вычисление кинетических коэффициентов для термических возмущений. До сих пор мы рассматривали реакцию системы на динамическое внешнее возмущение, которое можно было представить в явном виде как динамическое возмущение в полном гамильтониане. Однако существуют другие типы внешних возмущений, которые являются макроскопическими по своей природе, так что их нельзя однозначно описать подобным образом. Например, наличие разности температур или химических потенциалов у двух тел, находящихся в контакте друг с другом, представляют собой условия, которые можно описать статистически, но не динамически.

¹⁾ Работа опубликована в [15]. — *Прим. ред.*

Однако мы глубоко убеждены, что для термических возмущений подобного типа кинетические коэффициенты также можно выразить через функции реакции или релаксационные функции, не прибегая к традиционному методу составления уравнений переноса. Действительно, мы знаем теперь, что проводимость, например, можно представить в такой форме. Если высказанное положение правильно, то подобные соотношения должны составить основу теории необратимых процессов. Эти выражения должны играть роль, аналогичную той, какую играет выражение для свободной энергии через статистическую сумму состояний. Вычисление кинетических коэффициентов при помощи таких соотношений может оказаться довольно трудным. Более того, не всегда легко понять физические соображения, лежащие в основе формальных выражений, и даже получить их строгое обоснование.

Рассмотрим систему, макроскопическое состояние которой описывается совокупностью переменных $\{\alpha_1, \dots, \alpha_n\}$. Выше мы определяли кинетические коэффициенты L_{ji} при помощи феноменологического уравнения (1.29), а затем связывали их с корреляциями переменных α_j и α_i при равновесии [уравнение (1.34a)]. Этот метод основан на предположении Онсагера о том, что среднее затухание флуктуаций подчиняется макроскопическим законам для необратимых процессов.

Принимая априори это предположение, можно легко получить выражения для кинетических коэффициентов, которые применимы и для квантовомеханических систем [20, 21]. Определим начальное состояние матрицей плотности

$$\rho(0|\alpha') = \exp[\beta(\Omega - \mathcal{H}) - \beta \sum A_j \alpha_j], \quad (2.115)$$

представляющей статистический ансамбль, для которого средние значения величин α_j равны α'_j благодаря соответствующему выбору совокупности $\{A_j\}$, т. е.

$$\text{Sp } \rho(0|\alpha') \alpha_j = \alpha'_j.$$

Матрица плотности (2.115) выбрана так, что для данных значений α_j энтропия максимальна. Следовательно, мы имеем

$$\beta \frac{\partial \Omega}{\partial A_j} = \bar{\alpha}_j = \alpha'_j,$$

$$S(\alpha'_1, \dots, \alpha'_n) = -k\beta\Omega + k\beta\bar{\mathcal{H}} + \sum k\beta A_j \bar{\alpha}_j,$$

так что

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha'_j} = k\beta A_j.$$

Потребуем теперь, следуя предположению Онсагера, чтобы выполнялось соотношение

$$\frac{1}{\Delta t} \{ \text{Spr} (\Delta t | \alpha') \alpha_j - \alpha'_j \} = \sum_l L_{jl} X_l(\alpha'), \quad (2.116)$$

которое соответствует (1.31). Здесь

$$\rho(\Delta t | \alpha') = \exp\left(-\frac{i \Delta t \mathcal{H}}{\hbar}\right) \rho(0 | \alpha') \exp\left(\frac{i \Delta t \mathcal{H}}{\hbar}\right).$$

Разлагая левую часть (2.116) по степеням A_j , получаем в первом порядке

$$\frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle \alpha_l(-i\hbar\lambda) \{ \alpha_j(\Delta t) - \alpha_j(0) \} \rangle d\lambda = -k G_{jl} \Delta t, \quad (2.117)$$

что можно записать в виде

$$G_{jl} = \frac{1}{k\beta} \int_0^{\Delta t} \left(1 - \frac{\tau}{\Delta t}\right) d\tau \int_0^\beta d\lambda \langle \dot{\alpha}_l(-i\hbar\lambda) \dot{\alpha}_j(\tau) \rangle, \quad (2.118)$$

где мы использовали условие

$$\int_0^\beta \langle \dot{\alpha}_l(-i\hbar\lambda) \alpha_j \rangle d\lambda = - \int_0^\beta \langle \alpha_l(-i\hbar\lambda) \dot{\alpha}_j \rangle d\lambda = 0, \quad (2.119)$$

которое выполняется в большинстве практических случаев¹⁾. Соотношение (2.118) выводится из (2.117) при помощи соотношения

$$\frac{d^2}{dt^2} \int_0^\beta \langle \alpha_l(-i\hbar\lambda) \alpha_j(t) \rangle d\lambda = - \int_0^\beta \langle \dot{\alpha}_l(-i\hbar\lambda) \dot{\alpha}_j(t) \rangle d\lambda, \quad (2.120)$$

которое дважды интегрируется с учетом условия (2.119).

Уравнение (2.116) справедливо для временных интервалов, настолько малых в макроскопическом масштабе, чтобы можно было учитывать только линейные члены в затухании отклонений от равновесия, и настолько больших в микроскопическом масштабе, чтобы можно было применять макроскопические законы. Следовательно, (2.118) можно записать в виде

$$G_{jl} = \frac{1}{k\beta} \int_0^\infty dt \int_0^\beta d\lambda \langle \dot{\alpha}_l(-i\hbar\lambda) \dot{\alpha}_j(t) \rangle \quad (2.121)$$

¹⁾ Соотношение (2.119) выполняется, если $\langle [\alpha_l, \alpha_j] \rangle = 0$, т. е. если α_j и α_l коммутируют в среднем.

при условии, что время корреляции величин $\dot{\alpha}_j$ и $\dot{\alpha}_l$ достаточно мало по сравнению со временем корреляции величин α_j и α_l :

$$\tau_{\text{макр.}} = \frac{\langle \alpha_j \alpha_l \rangle}{k G_{jl}}, \quad (2.122)$$

которое определяется макроскопическими законами. Другими словами, выражения типа (2.121) являются строгими, если возможен такой выбор времен релаксации, что время $\tau_{\text{макр.}}$ можно считать бесконечно большим. Как мы увидим, это условие выполняется, например, для кинетических коэффициентов, входящих в уравнения для макроскопической проводимости.

11. Вывод макроскопических законов для линейных диссипативных систем. В предыдущих рассуждениях мы использовали в качестве отправного пункта соотношения Онсагера. Однако возможен и другой путь. Именно, мы можем проследить действительное изменение макроскопических переменных в том случае, когда система находится не в полном равновесии, и найти законы их изменения. Для этого необходимо лишь слегка модифицировать предыдущие вычисления [22].

Предположим теперь, что система макроскопически определена совокупностью переменных $\{\alpha'_1(t), \dots, \alpha'_n(t)\}$, где $\alpha'_j(t)$ — макроскопически наблюдаемая величина, соответствующая динамической величине α_j в момент времени t . Как и раньше, примем, что в состоянии полного равновесия $\alpha'_j = 0$ ($j = 1, \dots, n$). Состояние, определяемое совокупностью $\{\alpha'_1, \dots, \alpha'_n\}$, является не состоянием полного равновесия, а состоянием *локального равновесия*. Наше первое предположение состоит в том, что состояние локального равновесия со статистической точки зрения представляется матрицей

$$\hat{\rho}_t \equiv \rho \{\alpha'(t)\} = \exp \{ \beta (\Omega - \mathcal{H}) - \beta \sum A_j \alpha_j \}, \quad (2.123)$$

идентичной матрице (2.115). Величины A_j определяются из условия

$$\text{Sp } \rho \{\alpha'(t)\} \alpha_j = \alpha'_j(t). \quad (2.124)$$

Можно сказать, что величины $\{A_j\}$ и Ω в уравнении (2.123) изменяются со временем таким образом, чтобы распределение (2.123) давало требуемое изменение величин $\{\alpha'_j(t)\}$ со временем. В этом смысле матрица $\hat{\rho}_t$, определяемая уравнением (2.123), является функцией времени.

Зависимость величин $\alpha'(t)$, а следовательно, и $\hat{\rho}_t$ от времени неизвестна. Задача заключается в том, чтобы определить эту зависимость. Следует иметь в виду, что изменение $\hat{\rho}_t$ со временем совершенно отлично от обусловленной невозмущенным движением динамической эволюции матрицы плотности

$$\rho\{t+\tau|\alpha'(t)\} = \exp\left(-\frac{i\tau\mathcal{H}}{\hbar}\right)\hat{\rho}\{\alpha'(t)\}\exp\left(\frac{i\tau\mathcal{H}}{\hbar}\right). \quad (2.125)$$

В дальнейшем мы будем писать для краткости

$$\rho\{t+\tau|\alpha'(t)\} \equiv \rho_t(t+\tau), \quad \rho_t(t+0) = \hat{\rho}_t. \quad (2.126)$$

Уравнение (2.125) дает изменение средних значений величин α_j за время t , т. е.

$$\overline{\alpha_j(t+\tau)} = \text{Sp } \rho_t(t+\tau) \alpha_j = \text{Sp } \hat{\rho}_t \alpha_j(\tau). \quad (2.127)$$

Наше основное предположение, которое мы сейчас сделаем, заключается в том, что уравнение (2.127) можно использовать для определения временной зависимости величин $\alpha'_j(t)$, если интервал времени τ достаточно мал в макроскопическом масштабе, но достаточно велик в микроскопическом масштабе, т. е.

$$\tau_{\text{микро}} \ll \tau_0 \sim \tau \ll \tau_{\text{макро}}, \quad (2.128)$$

где $\tau_{\text{макро}}$ — время, в течение которого происходит существенное изменение макроскопических переменных. Предыдущее предположение можно выразить уравнением

$$\frac{d\alpha'_j(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} \{\overline{\alpha_j(t+\tau)} - \alpha'_j(t)\} = \frac{1}{\tau} \text{Sp } \hat{\rho}_t \{\alpha_j(\tau) - \alpha_j(0)\}. \quad (2.129)$$

Используя это предположение, будем рассматривать систему следующим образом. Разделим время на короткие интервалы, каждый из которых имеет величину порядка τ_0 , определяемую условием (2.128). Будем считать, что внутри каждого такого интервала матрица плотности изменяется согласно невозмущенным уравнениям движения. В конце интервала происходит преобразование матрицы вида (2.125) в матрицу $\rho\{\alpha'(t+\tau)\} = \hat{\rho}_{t+\tau}$. В этом случае макроскопические параметры $\alpha'(t+\tau)$ будут равны значениям, которые принимают эти параметры в результате невозмущенного движения системы. Такой процесс преобразования кажется очень искусственным¹⁾, но это один из способов описа-

¹⁾ В действительности, чтобы получить соотношение, аналогичное (2.135), мы можем обойтись без применения многократных преобразований. Для этого можно воспользоваться следующими соображениями. Будем рассматривать поток α'_j как функцию времени t , считая, что в на-

ния усредняющего характера наших макроскопических наблюдений. Существует много работ, посвященных усредняющей природе наблюдений [23—25]. Все эти работы оставляют неприятное ощущение искусственности построений, но окончательные результаты, по-видимому, мало зависят от выбора способа рассмотрения. Поэтому мы не будем уделять большого внимания этому вопросу, а попытаемся получить полезные результаты.

Преобразуем уравнение (2.129) точно таким же образом, как это было сделано в п. 10, а именно, разложим $\rho\{\alpha'(\tau)\}$ в ряд по параметру $A_j(t)$. Окончательно получим

$$\frac{\alpha_j(t+\tau) - \alpha'_j(t)}{\tau} = \sum_l A_l(t) \int_0^\tau \left(1 - \frac{t'}{\tau}\right) dt' \int_0^\beta d\lambda \langle \dot{\alpha}_l(-i\hbar\lambda) \dot{\alpha}_j(t') \rangle, \quad (2.130)$$

где мы допустили для простоты, что условие (2.119) выполняется. Предполагая, что в системе существует локальное равновесие, мы можем определить для этого случая энтропию, а следовательно, и силу

$$X_l(t) = \frac{\partial S}{\partial \alpha_l} = k\beta A_l(t), \quad (2.131)$$

чальный момент времени система находилась в состоянии локального равновесия ρ . Среднее значение потока равно

$$J_l(t) = \text{Sp } \hat{\rho} \dot{\alpha}_l(t);$$

это выражение приводится к виду

$$\begin{aligned} J_l(t) &= - \int_0^\beta d\lambda \text{Sp } \rho \sum_m A_m \alpha_m(-i\hbar\lambda) \dot{\alpha}_l(t) = \\ &= - \sum_m A_m \int_0^\beta d\lambda \langle \alpha_m(-i\hbar\lambda) \dot{\alpha}_l(0) \rangle + \sum_m A_m \int_0^t dt \int_0^\beta \langle \dot{\alpha}_m(-i\hbar\lambda) \dot{\alpha}_l(t) \rangle d\lambda. \end{aligned}$$

Макроскопический поток $J_l(t)$ возрастает от нуля до некоторого определенного значения в течение времени порядка $\tau_{\text{мкр.}}$, остается практически постоянным в течение времени τ_0 , а затем затухает со временем релаксации порядка $\tau_{\text{макр.}}$. С учетом этих соображений из предыдущего уравнения следует, что

$$L_{lm} = \frac{1}{k} \left\{ \frac{1}{\beta} \int_0^{\tau_0} dt \int_0^\beta \langle \dot{\alpha}_m(-i\hbar\lambda) \dot{\alpha}_l(t) \rangle d\lambda + \frac{1}{i\hbar} \langle [\alpha_m, \alpha_l] \rangle \right\}.$$

Это выражение совпадает с (2.135), если отбросить последний член, который появляется, когда не выполняется условие (2.119). Попутно заметим, что последний член уравнения указывает на несправедливость соотношений Эйнштейна для антисимметричной части тензора проводимости, о чем говорилось в п. 9 настоящего параграфа.

сопряженную с потоком

$$J_l = \dot{\alpha}_l'(t). \quad (2.132)$$

Следовательно, (2.130) можно записать в виде

$$J_l \equiv \frac{d\alpha_l'}{dt} = \sum X_m L_{lm}, \quad (2.133)$$

где коэффициенты L_{lm} определяются соотношением

$$L_{lm} = \frac{1}{k\beta} \int_0^{\tau} \left(1 - \frac{t'}{\tau}\right) dt' \int_0^{\beta} d\lambda \langle \dot{\alpha}_m(-i\hbar\lambda) \dot{\alpha}_l(t) \rangle. \quad (2.134)$$

Уравнение (2.133) совпадает с квазитермодинамическим уравнением (1.27), причем кинетические коэффициенты определяются соотношением (2.134).

Чтобы значение L_{lm} , полученное при помощи (2.134), не зависело от τ , корреляционное время подынтегрального выражения, которое мы обозначим через τ_c , должно быть мало по сравнению с $\tau_{\text{макр.}}$ ¹⁾. В этом случае выражение (2.134) можно упростить:

$$L_{jl} = \frac{1}{k\beta} \int_0^{\tau_0} dt \int_0^{\beta} d\lambda \langle \dot{\alpha}_l(-i\hbar\lambda) \dot{\alpha}_j(t) \rangle \quad (2.135)$$

$$(\tau_0 \gg \tau_c \sim \tau_{\text{микро.}}).$$

Полученное выражение совпадает с (2.121), за исключением значения верхнего предела интеграла по времени, которое, однако, можно положить равным бесконечности, если время $\tau_{\text{макр.}}$ действительно можно сделать бесконечно большим.

Мы можем продолжить аналогию между нашими расчетами и квазитермодинамическим рассмотрением, введя возникновение энтропии. Очевидно, что матрица $\hat{\rho}_t$, определяемая соотношением (2.123), приводит к зависимости энтропии от времени, совпадающей с рассмотренной в § 1, п. 2. Но при этом возникает вопрос: как определить энтропию, чтобы ее увеличение являлось прямым следствием движения системы? Согласно Мори, это возможно сделать, если для малого интервала τ , удовлетворяющего условию (2.128), ввести определение

$$S(t + \tau) = -k \text{Sp } \rho_t(t + \tau) \ln \hat{\rho}_{t+\tau}. \quad (2.136)$$

¹⁾ Можно сказать, что значение интеграла (2.135) достигает плато к моменту τ_0 , причем $\tau_c \ll \tau_0 \ll \tau_{\text{макр.}}$.

Так как $\alpha'(t)$ меняются медленно, (2.136) хорошо аппроксимируется выражением

$$S(t + \tau) = -k \operatorname{Sp} \rho_t(t + \tau) \ln \hat{\rho}_t. \quad (2.137)$$

Выражения (2.136) или (2.137) можно записать в виде

$$\begin{aligned} S(t + \tau) &= -\frac{1}{T} \operatorname{Sp} \rho_t(t + \tau) \left\{ \Omega - \mathcal{H} - \sum A_j(t + \tau) \alpha_j \right\} = \\ &= -\frac{1}{T} \operatorname{Sp} \rho_t(t + \tau) \left\{ \Omega - \mathcal{H} - \sum A_j(t) \alpha_j \right\} = \\ &= -\frac{1}{T} \operatorname{Sp} \hat{\rho}_t \left\{ \Omega - \mathcal{H} - \sum A_j(t) \alpha_j(t + \tau) \right\}. \end{aligned} \quad (2.138)$$

Это выражение определяет динамическое изменение энтропии. Используя предположение (2.129), которое было сделано сначала для макроскопических α , мы можем определить макроскопическое возникновение энтропии

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{\tau} \{ S(t + \tau) - S(t) \}. \quad (2.139)$$

Из (2.138) и (2.139) сразу же получаем

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \sum A_j(t) \frac{d\alpha'_j}{dt} = \sum X_j(t) \frac{d\alpha'_j(t)}{dt} = \sum_l X_l J_l,$$

что соответствует уравнению (1.25) для возникновения энтропии.

Мори показал, что определение энтропии (2.137) удовлетворяет условию

$$S(t + \tau) > S(t), \quad (2.140)$$

которое должно выполняться для любого разумного определения энтропии. Докажем это следующим образом. Так как $\rho(t + \tau)$ представляет собой унитарное преобразование матрицы ρ_t , мы имеем

$$\operatorname{Sp} \rho_t(t + \tau) \ln \rho_t(t + \tau) = \operatorname{Sp} \hat{\rho}_t \ln \hat{\rho}_t.$$

Следовательно, можно записать

$$\begin{aligned} S(t + \tau) - S(t) &= -k [\operatorname{Sp} \rho_t(t + \tau) \ln \hat{\rho}_{t+\tau} - \operatorname{Sp} \hat{\rho}_t \ln \hat{\rho}_t] = \\ &= -k \operatorname{Sp} \rho_t(t + \tau) \{ \ln \hat{\rho}_{t+\tau} - \ln \rho_t(t + \tau) \} = \\ &= k \sum \langle m | \rho_t(t + \tau) | m \rangle \{ \langle m | \ln \rho_t(t + \tau) | m \rangle - \langle m | \ln \hat{\rho}_{t+\tau} | m \rangle \}, \end{aligned}$$

где $\{\langle m | \dots | m \rangle\}$ — представление, в котором матрица $\rho_t(t + \tau)$ диагональна. Из неравенства ¹⁾

$$\langle m | \ln \hat{\rho}_{t+\tau} | m \rangle \leq \ln \langle m | \hat{\rho}_{t+\tau} | m \rangle$$

получаем

$$\begin{aligned} S(t + \tau) - S(t) &\geq k \sum \langle m | \rho_t(t + \tau) | m \rangle \times \\ &\quad \times \{\ln \langle m | \rho_t(t + \tau) | m \rangle - \ln \langle m | \hat{\rho}_{t+\tau} | m \rangle\} = \\ &= k \sum_m [\langle m | \rho_t(t + \tau) | m \rangle \{\ln \langle m | \rho_t(t + \tau) | m \rangle - \ln \langle m | \hat{\rho}_{t+\tau} | m \rangle\} - \\ &\quad - \langle m | \rho_t(t + \tau) | m \rangle + \langle m | \hat{\rho}_{t+\tau} | m \rangle], \end{aligned}$$

так как

$$\sum_m \langle m | \rho_t(t + \tau) | m \rangle = \sum_m \langle m | \hat{\rho}_{t+\tau} | m \rangle = 1.$$

Если $\rho_t(t + \tau) \neq \hat{\rho}_{t+\tau}$, то эта величина всегда положительна, поскольку имеет место неравенство

$$x(\ln x - \ln y) - x + y > 0, \quad x \neq y.$$

Таким образом, мы доказали, что

$$S(t + \tau) - S(t) > 0.$$

Как было показано Мори, изложенный метод особенно полезен для выбора величин $\{a_j\}$, описывающих рассматриваемое явление. Например, если для локального равновесия нам известна матрица плотности, которую мы запишем в виде

$$\hat{\rho} \equiv \rho(\alpha') = \exp \beta(\Omega - K), \quad (2.141)$$

то мы должны получить

$$R \equiv K - \mathcal{H} = \sum A_j x_j, \quad (2.142)$$

где A_j — параметры, которые вводятся в явное выражение для K , чтобы определить состояние локального равновесия. Таким образом,

¹⁾ Для эрмитова оператора A выполняется неравенство

$$\langle m | \ln A | m \rangle \leq \ln \langle m | A | m \rangle.$$

Равенство имеет место в том и только в том случае, когда $\{\langle m | \dots | m \rangle\}$ — собственное значение оператора A . Это следует из соотношений

$$\langle m | \ln A | m \rangle = \sum_{\lambda} \ln a_{\lambda} |\langle m | \lambda \rangle|^2,$$

$$\ln \langle m | A | m \rangle = \ln \sum_{\lambda} a_{\lambda} |\langle m | \lambda \rangle|^2, \quad A | \lambda \rangle = a_{\lambda} | \lambda \rangle,$$

а также из вогнутости графика логарифмической функции.

α_j в (2.142) легко найти, исходя из принятого выражения для K . Поскольку A_j фактически являются силами, то мы можем записать в явном виде сопряженные им потоки

$$\dot{R} = \sum A_j \dot{\alpha}_j; \quad (2.143)$$

кинетические коэффициенты будут определяться соотношением (2.135).

12. Явление переноса электронов. Для иллюстрации общих положений, приведенных в двух предыдущих пунктах, рассмотрим явление переноса электронов в твердом теле. Феноменологические уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} j &= \mathbb{S}^{(1)} \left(E + \frac{T}{e} \nabla \xi \right) + \mathbb{S}^{(2)} \frac{1}{T} \nabla T, \\ q &= \mathbb{S}^{(3)} \left(E + \frac{T}{e} \nabla \xi \right) + \mathbb{S}^{(4)} \frac{1}{T} \nabla T, \end{aligned} \quad (2.144)$$

где j — электрический ток, q — поток тепла, $\xi = \zeta/T$, а ζ — химический потенциал. Коэффициенты $\mathbb{S}^{(1)}, \dots, \mathbb{S}^{(4)}$ — тензоры второго ранга, для которых мы считаем справедливыми следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \mathbb{S}_{\mu\nu}^{(1)} &= \int_0^\infty dt \int_0^\beta d\lambda \langle j_\nu j_\mu (t + i\hbar\lambda) \rangle, \\ \mathbb{S}_{\mu\nu}^{(2)} &= \int_0^\infty dt \int_0^\beta d\lambda \langle q_\nu j_\mu (t + i\hbar\lambda) \rangle, \\ \mathbb{S}_{\mu\nu}^{(3)} &= \int_0^\infty dt \int_0^\beta d\lambda \langle j_\nu q_\mu (t + i\hbar\lambda) \rangle, \\ \mathbb{S}_{\mu\nu}^{(4)} &= \int_0^\infty dt \int_0^\beta d\lambda \langle q_\nu q_\mu (t + i\hbar\lambda) \rangle. \end{aligned} \quad (2.145)$$

Они являются непосредственным обобщением имеющих у нас сведений относительно явления электропроводности.

1. Проведем сначала такие же рассуждения, как и в п. 11. Определим состояние локального равновесия при помощи распределения

$$\hat{\rho} = \exp \left[\beta \Omega - \int \beta(\mathbf{r}) \varepsilon(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \xi(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right], \quad (2.146)$$

где

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \psi^\dagger(\mathbf{r}) \varepsilon(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})$$

есть плотность энергии, а

$$n(\mathbf{r}) = \psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$$

— плотность числа электронов. Локальное равновесие характеризуется неоднородным распределением температуры и химического потенциала:

$$\begin{aligned}\beta(\mathbf{r}) &= \frac{1}{kT(\mathbf{r})}, \\ \xi(\mathbf{r}) &= \frac{\zeta(\mathbf{r})}{kT(\mathbf{r})}.\end{aligned}\tag{2.147}$$

Обозначим через β и ξ усредненные по пространству значения величин $\beta(\mathbf{r})$ и $\xi(\mathbf{r})$, а через T и ζ — соответствующие средние значения $T(\mathbf{r})$ и $\zeta(\mathbf{r})$. Величина R в уравнении (2.143) определяется следующим образом:

$$R = \int \left(\frac{\beta(\mathbf{r})}{\beta} - 1 \right) \epsilon(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \left(\frac{\xi(\mathbf{r})}{\xi} - 1 \right) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

откуда

$$\dot{R} = \int \left(\frac{\beta(\mathbf{r})}{\beta} - 1 \right) \dot{\epsilon}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \left(\frac{\xi(\mathbf{r})}{\xi} - 1 \right) \dot{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.\tag{2.148}$$

Используя уравнения непрерывности

$$\begin{aligned}\dot{n}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{e} \nabla \mathbf{j}(\mathbf{r}), \\ \dot{\epsilon}(\mathbf{r}) &= -\nabla \mathbf{q}(\mathbf{r}),\end{aligned}\tag{2.149}$$

преобразуем уравнение (2.148) к виду

$$\dot{R} = \int \left\{ -\mathbf{q}(\mathbf{r}) \frac{1}{T} \nabla T + \mathbf{j} \frac{T}{e} \nabla \xi \right\} d\mathbf{r}.\tag{2.150}$$

Отсюда видно, что силы представляют собой градиенты величин T и ξ , а сопряженные им потоки равны $-\mathbf{q}$ и \mathbf{j} . Следовательно, чтобы получить приведенные выше выражения (2.145), можно просто применить теорию, развитую в предыдущем пункте, предполагая, что при достаточно больших размерах системы время релаксации $\tau_{\text{макр}}$ величин ∇T и $\nabla \xi$ становится бесконечно большим. (Корреляционное время величин \mathbf{j} и \mathbf{q} , конечно, не зависит от размеров системы.)

2. Метод, развитый в п. 10 настоящего параграфа, применяется подобным же образом. В этом случае состояние локального равновесия рассматривается как состояние, возникающее подобно флуктуации. Макроскопическими переменными являются плотность энергии $\epsilon(\mathbf{r})$ и плотность числа электронов $n(\mathbf{r})$ или, более точно, их фурье-компоненты ϵ_k и n_k . Энтропию легко записать в виде

функции от ε_k и n_k :

$$S = S_0 - \frac{1}{2T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \varepsilon} \right)_n V \sum_k \varepsilon_k \varepsilon_{-k} - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_\varepsilon V \sum_k \varepsilon_k n_{-k} - \\ - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\zeta}{T} \right)_\varepsilon V \sum_k n_k n_{-k} + \dots, \quad (2.151)$$

где V — объем рассматриваемой системы.

При таком рассмотрении \dot{n}_k и $\dot{\varepsilon}_k$ представляют собой потоки, а $\partial S / \partial n_k$ и $\partial S / \partial \varepsilon_k$ — сопряженные им силы.

Эти переменные связаны линейными соотношениями

$$\dot{n}_k = -V \sum G_{kk'}^{(1)} \left\{ \left(\frac{\partial \xi}{\partial n} \right)_\varepsilon n_{-k'} + \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_\varepsilon \varepsilon_{-k'} \right\} - \\ - V \sum G_{kk'}^{(2)} \left\{ \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_\varepsilon n_{-k'} + \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \varepsilon} \right)_n \varepsilon_{-k'} \right\}, \\ \dot{\varepsilon}_k = -V \sum G_{kk'}^{(3)} \left\{ \left(\frac{\partial \xi}{\partial n} \right)_\varepsilon n_{-k'} + \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_\varepsilon \varepsilon_{-k'} \right\} - \\ - V \sum G_{kk'}^{(4)} \left\{ \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_\varepsilon n_{-k'} + \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial \varepsilon} \right)_n \varepsilon_{-k'} \right\}, \quad (2.152)$$

где $G_{kk'}^{(1)}, \dots, G_{kk'}^{(4)}$ — кинетические коэффициенты. Используя уравнения (2.149) и соотношения

$$\nabla T = \frac{\partial T}{\partial \varepsilon} \nabla \varepsilon + \frac{\partial T}{\partial n} \nabla n, \quad \nabla \xi = \frac{\partial \xi}{\partial \varepsilon} \nabla \varepsilon + \frac{\partial \xi}{\partial n} \nabla n,$$

мы получаем, что уравнения (2.152) идентичны (2.144), если положить

$$eVG_{k,-k}^{(r)} = \frac{T}{e} kS^{(r)}k \quad (G_{k,k'}^{(r)} = 0, \text{ если } k + k' \neq 0). \quad (2.153)$$

Из (2.117) находим

$$-kG_{k,-k}^{(1)} \Delta t = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle n_{-k}(t - i\hbar\lambda) \{n_k(t + \Delta t) - n_k(t)\} \rangle d\lambda, \\ -kG_{k,-k}^{(2)} \Delta t = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle \varepsilon_{-k}(t - i\hbar\lambda) \{n_k(t + \Delta t) - n_k(t)\} \rangle d\lambda, \\ -kG_{k,-k}^{(3)} \Delta t = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle n_{-k}(t - i\hbar\lambda) \{\varepsilon_k(t + \Delta t) - \varepsilon_k(t)\} \rangle d\lambda, \\ -kG_{k,-k}^{(4)} \Delta t = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle \varepsilon_{-k}(t - i\hbar\lambda) \{\varepsilon_k(t + \Delta t) - \varepsilon_k(t)\} \rangle d\lambda \quad (2.154)$$

(слева k — постоянная Больцмана). Легко доказать, что в этом случае условие (2.119) выполняется, так как

$$\begin{aligned} \int_0^{\beta} \langle n_{-k}(t - i\hbar\lambda) \dot{n}_k(t) \rangle d\lambda &= 0, \\ \int_0^{\beta} \langle \varepsilon_{-k}(t - i\hbar\lambda) \dot{\varepsilon}_k(t) \rangle d\lambda &= 0, \\ \int_0^{\beta} \langle \dot{n}_{-k}(t - i\hbar\lambda) \varepsilon_k(t) \rangle d\lambda &= \frac{1}{i\hbar} \langle [n_{-k}, \varepsilon_k] \rangle = -\frac{i \langle k f_k \rangle}{e} = 0. \end{aligned}$$

Более того, время затухания корреляций флуктуаций плотности становится *бесконечно большим*, если длина волны стремится к бесконечности. Следовательно, имеем

$$\begin{aligned} \lim_{k \rightarrow 0} G_{k, -k}^{(1)} &= \lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k\beta} \int_0^{\infty} dt \int_0^{\beta} d\lambda \langle \dot{n}_{-k}(-i\hbar\lambda) \dot{n}_k(t) \rangle, \\ \lim_{k \rightarrow 0} G_{k, -k}^{(2)} &= \lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k\beta} \int_0^{\infty} dt \int_0^{\beta} d\lambda \langle \dot{\varepsilon}_{-k}(-i\hbar\lambda) \dot{n}_k(t) \rangle, \\ \lim_{k \rightarrow 0} G_{k, -k}^{(3)} &= \lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k\beta} \int_0^{\infty} dt \int_0^{\beta} d\lambda \langle \dot{n}_{-k}(-i\hbar\lambda) \dot{\varepsilon}_k(t) \rangle, \\ \lim_{k \rightarrow 0} G_{k, -k}^{(4)} &= \lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k\beta} \int_0^{\infty} dt \int_0^{\beta} d\lambda \langle \dot{\varepsilon}_{-k}(-i\hbar\lambda) \dot{\varepsilon}_k(t) \rangle, \end{aligned} \quad (2.155)$$

откуда, используя (2.149) и (2.153), мы получаем соотношения (2.145).

13. Переход энергии между двумя системами. Рассмотрим процесс перехода энергии между двумя телами, находящимися в контакте друг с другом [22]. Пусть связь между телами относительно слаба; тогда можно принять, что каждая подсистема находится в равновесном состоянии. Тогда мы можем считать, что вся система находится в состоянии, близком к локальному равновесию. Последнее будет медленно меняться со временем вследствие наличия потока энергии через контакт. В этом случае можно ввести понятие эффективной теплопроводности контакта. Проблемы подобного рода обычно встречаются при изучении релаксационных процессов.

Предположим, что полный гамильтониан сложной системы состоит из трех частей:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}', \quad (2.156)$$

где \mathcal{H}_1 и \mathcal{H}_2 — гамильтонианы подсистем 1 и 2, а \mathcal{H}' — гамильтониан взаимодействия между ними. Основное предположение состоит в том, что \mathcal{H}' считается малым по сравнению с \mathcal{H}_1 и \mathcal{H}_2 .

Локальное равновесие определяется температурами T_1 и T_2 подсистем, причем мы считаем, что T_1 и T_2 мало отличаются от общей температуры, которая установилась бы при полном равновесии. Таким образом, локальное равновесие можно описать при помощи распределения

$$\rho = C \exp \left[- \left(\frac{\mathcal{H}_1}{kT_1} + \frac{\mathcal{H}_2}{kT_2} + \frac{\mathcal{H}'}{kT_0} \right) \right] \sim C \exp \left[- \left(\frac{\mathcal{H}_1}{kT_1} + \frac{\mathcal{H}_2}{kT_2} \right) \right]. \quad (2.157)$$

Смысл последнего члена в экспоненте (\mathcal{H}'/kT_0) не ясен, но он не влияет на результаты, пока взаимодействие \mathcal{H}' достаточно мало. Функция R , определяемая соотношением (2.142), имеет теперь вид

$$R = - \frac{T_1 - T_0}{T_0} \mathcal{H}_1 - \frac{T_2 - T_0}{T_0} \mathcal{H}_2. \quad (2.158)$$

Следовательно, силы представляют собой отклонения температур от равновесного значения, а изменения энергии для каждой подсистемы являющиеся сопряженными им потоками. Итак, макроскопическое изменение энергии U_1 подсистемы 1 имеет вид

$$\frac{dU_1}{dt} = - L_{11} \frac{T_1 - T_0}{T_0} - L_{12} \frac{T_2 - T_0}{T_0}, \quad (2.159)$$

из которого можно легко вывести выражения для L_{11} и L_{12} . Эти выражения можно упростить, если учесть закон сохранения энергии

$$\dot{\mathcal{H}}_1 + \dot{\mathcal{H}}_2 + \dot{\mathcal{H}}' = 0,$$

откуда

$$\dot{\mathcal{H}}_1 + \dot{\mathcal{H}}_2 \approx 0,$$

так что

$$L_{11} + L_{12} \approx 0.$$

Поэтому уравнение (2.159) можно записать в виде

$$- \frac{dU_1}{dt} = L^* \frac{T_1 - T_2}{T_0}, \quad (2.160)$$

причем

$$L^* = \int_0^{\tau_0} dt \int_0^\beta \langle \dot{\mathcal{H}}_1(-i\hbar\lambda) \dot{\mathcal{H}}_1(t) \rangle d\lambda, \quad (2.161)$$

где время τ_0 должно быть велико по сравнению со временем корреляции величин, входящих в подынтегральное выражение, и мало в макроскопическом масштабе.

Наиболее грубой аппроксимацией выражения (2.161) являются результаты простейших вычислений по теории возмущений [27]. Усредняя по локальному равновесному распределению и учитывая лишь низший порядок по возмущению, приведем (2.161) к виду

$$\begin{aligned} L^* &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt \int_0^\hbar d\lambda \operatorname{Sp} \hat{\rho} \exp \{ -\lambda (\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2) \} [\mathcal{H}_1, \mathcal{H}'] \times \\ &\quad \times \exp \{ \lambda (\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2) \} \exp \left\{ \frac{it(\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2)}{\hbar} \right\} [\mathcal{H}_1, \mathcal{H}'] \times \\ &\quad \times \exp \left\{ \frac{-it(\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2)}{\hbar} \right\} = \\ &= \frac{1}{2\hbar^2 kT} \int_{-\infty}^\infty dt \operatorname{Sp} \hat{\rho} [\mathcal{H}_1, \mathcal{H}'(0)] [\mathcal{H}'(t), \mathcal{H}_1], \quad (2.162) \end{aligned}$$

где

$$\mathcal{H}'(t) = \exp \left\{ \frac{it(\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2)}{\hbar} \right\} \mathcal{H}' \exp \left\{ \frac{-it(\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2)}{\hbar} \right\} \quad (2.163)$$

есть изменение гамильтониана взаимодействия в системе отсчета, движение которой совпадает с невозмущенным движением подсистем 1 и 2.

Записывая (2.162) в явном матричном виде, легко обнаружить, что это выражение представляет собой скорость потока энергии от подсистемы 1 к подсистеме 2 с вероятностью перехода, вычисленной по обычной теории возмущений.

В частном случае, когда теплоемкость подсистемы 2 велика по сравнению с C_1 — теплоемкостью подсистемы 1, уравнение (2.160) можно записать в виде

$$\frac{dT_1}{dt} = -\frac{L^*}{C_1 T_0} (T_1 - T_0) \quad (2.164)$$

(так как $T_2 \sim T_0$). Следовательно, время релаксации определяется выражением

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{L^*}{C_1 T_0}.$$

Далее, если температура T_1 так высока, что теплоемкость системы имеет вид

$$C_1 = \frac{\langle \mathcal{H}_1^2 \rangle}{kT^2}, \quad (2.165)$$

то из (2.162) получим

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{1}{2\hbar^2} \int_{-\infty}^\infty dt \frac{([\mathcal{H}_1, \mathcal{H}'(0)] [\mathcal{H}'(t), \mathcal{H}_1])_0}{\langle \mathcal{H}_1^2 \rangle_0}, \quad (2.166)$$

где индекс 0 означает, что усреднение производится по локальному равновесному состоянию. Хотя это соотношение имеет в точности тот же вид, что и полученное в результате простейших вычислений по теории возмущений, оно очень полезно в различных приложениях теории.

Задача 7. Система A взаимодействует с другой системой B , которая в равновесии описывается матрицей плотности ρ_B^0 . Вероятность перехода системы A из состояния a' в a'' определяется формулой

$$\bar{W}_{a', a''} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[\frac{i \Delta E_A t}{\hbar} \right] \text{Sp}_B \rho_B^0 \langle a' | \mathcal{H}' | a'' \rangle \langle a'' | \mathcal{H}'(t) | a' \rangle_B, \quad (2.167)$$

где $\langle a' | \mathcal{H}'(t) | a'' \rangle_B$ изменяется со временем в результате невозмущенного движения величины B и $\Delta E_A = E_{a''} - E_{a'}$. Вывести уравнение (2.164), используя обычную теорию возмущений.

Задача 8. При помощи уравнения (2.167) определить вероятность рассеяния нейтронов из состояния k в состояние k' (где k и k' — волновые векторы), выразив ее через пространственно-временную корреляционную функцию рассеиваемых частиц [28]

$$G(\mathbf{r}', \mathbf{r}; t) = \langle n(\mathbf{r}', 0) n(\mathbf{r}, t) \rangle.$$

Для простоты предположить, что рассеивающая система состоит из частиц одного типа. (Это соответствует кинематическому описанию явления нейтронной дифракции.)

Задача 9. Вывести выражения для коэффициентов вязкости, аналогичные (2.145).

Задача 10. Пусть электроны находятся в невырожденном состоянии и движутся независимо. Показать, что проводимость в общем виде выражается формулой

$$\sigma = \frac{e^2 n}{m} \tau, \quad (2.168)$$

если предположить, что каждый электрон испытывает рассеяние, причем свободное время пролета равно τ_0 и средняя величина косинуса угла рассеяния равна $\langle \cos \theta \rangle$, т. е.

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 - \langle \cos \theta \rangle}.$$

Задача 11. Рассмотреть систему электронов, находящихся в невырожденном состоянии, и вывести соотношение (2.168). (Использовать обобщенный закон равномерного распределения энергии по степеням свободы $\langle (\sum_{i=1}^N p_i)^2 \rangle = 3NmkT$, который выполняется независимо от типа статистики и температуры системы.)

Задача 12. Рассмотреть процессы релаксации ядерного магнетизма в металле, возникающего благодаря ферми-взаимодействию ядерных спи-

нов с электронами проводимости [29]. (Предположить, что взаимодействие имеет вид

$$\mathcal{H}' = \sum_j a \psi^\dagger(R_j) (I_j \cdot \sigma) \psi(R_j),$$

где I_j и R_j — соответственно спин и положение j -го ядра, σ — оператор спина электрона, а ψ^\dagger и ψ — квантованные волновые функции, имеющие две компоненты.)

§ 3. Дополнительные замечания

Следовало бы обсудить еще много вопросов, относящихся к теме данных лекций, но время пролетело так быстро, что я должен ограничиться лишь некоторыми дополнительными замечаниями.

1. Магнитный резонанс и представление о кинематическом сужении резонансных линий. 1. При рассмотрении магнитного резонанса обычно приходится вычислять распределение интенсивности резонансного поглощения и время релаксации для процесса освобождения поглощенной энергии. Поскольку рассматривается линейное приближение, мы сначала будем пренебрегать эффектом насыщения, но его можно в известной мере учесть, вводя спиновую температуру, которая может отличаться от температуры среды. Разность температур определяется из условия баланса энергии.

Вычисление интенсивности поглощения линейно поляризованного излучения сводится, как видно из (2.70), к вычислению корреляционной функции

$$\Phi(t) = \langle \{M_x(0) M_x(t)\} \rangle. \quad (3.1)$$

В идеально простом случае независимых спинов, каждый из которых окружен неизменной средой, вычисление функции (3.1) или непосредственно резонансного спектра сводится к определению уровней энергии и матричных элементов для M_x . Более сложное положение возникает, если окружающая среда не фиксирована, а изменяется со временем или спины взаимодействуют друг с другом.

Для сложных систем вычисления функции (3.1) могут быть довольно трудными, в зависимости от вида взаимодействия. Наиболее прямым является метод расчета, основанный на соображениях, развитых в § 2, п. 7. Это так называемый метод моментов. Моменты низших порядков можно вычислить, если известен явный вид взаимодействия. Однако в методе моментов содержится некоторая трудность [30]. При изучении магнитного резонанса экспериментально измеряемые моменты определяются по отношению к главным линиям, положение которых зависит от внешнего магнитного поля и других существенных факторов. Но в соответ-

ствии с (2.73) моменты определяются для всей области частот. Побочные линии могут быть слабыми, но они отстоят далеко от главных линий и поэтому обычно вносят некоторый вклад в полные моменты. Исключение вкладов побочных линий значительно усложняет вычисления. Вычисление моментов выше, скажем, четвертого порядка становится очень трудоемким.

2. Хотя для любой реальной системы очень трудно количественно определить величину (3.1), качественное ее рассмотрение для некоторых упрощенных моделей помогает понять основные закономерности.

Простейшей моделью является система, полный магнитный момент которой состоит из независимых компонент, движение которых описывается уравнением

$$\dot{\mathbf{m}} = (\omega_0 + \omega') \times \mathbf{m}, \quad (3.2)$$

где вращающий момент $\omega_0 \times \mathbf{m}$ обусловлен постоянным внешним полем, а момент $\omega' \times \mathbf{m}$ обусловлен влиянием среды, в которой находится данный магнитный момент. Таким образом, ω' — локальное поле. Итак, мы получим простую стохастическую модель для явления магнитного резонанса, если предположим, что локальное поле ω' представляет собой случайную величину, меняющуюся от одного спина к другому и зависящую от времени вследствие движения окружающей среды. Если, далее, предположить для простоты, что локальное поле ω' всегда параллельно постоянному полю ω_0 (что не выполняется в реальных случаях), то вычисление величины (3.1) сводится к следующей задаче.

Рассмотрим стохастическую переменную $x(t)$, списываемую уравнением движения

$$\dot{x}(t) = i\{\omega_0 + \omega'(t)\} x(t), \quad (3.3)$$

и, следовательно, меняющуюся со временем по закону

$$x(t) = x(0) \exp \left\{ i\omega_0 t + i \int_0^t \omega'(t') dt' \right\}. \quad (3.4)$$

Корреляционная функция для $x(t)$ определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle x(t) x(0) \rangle &= \langle x^2(0) \rangle \exp(i\omega_0 t) \left\langle \exp \left\{ i \int_0^t \omega'(t') dt' \right\} \right\rangle = \\ &= \langle x^2(0) \rangle \exp(i\omega_0 t) \varphi(t) \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\varphi(t) = \left\langle \exp \left\{ i \int_0^t \omega'(t') dt' \right\} \right\rangle. \quad (3.6)$$

Задача состоит в том, чтобы найти функцию $\varphi(t)$, когда известен стохастический закон для переменной $\omega'(t)$, который, естественно, предполагается эргодическим. Если функция $\varphi(t)$ найдена, то распределение интенсивностей $I(\omega)$, по определению, выражается соотношением

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (3.7)$$

Это соотношение дает распределение интенсивностей для уширенной резонансной линии, причем частота ω измеряется как отклонение от центра линии. Рассмотренную модель мы назовем *стохастической моделью магнитного резонанса* [31—33].

Можно всегда предположить, что

$$\langle \omega'(t) \rangle = 0, \quad (3.8)$$

поскольку для этого надо лишь сместить центр отсчета из точки ω_0 в точку $\omega_0 + \langle \omega' \rangle$, если величина $\langle \omega' \rangle$ не равна нулю.

Примем следующее определение для корреляционного времени для $\omega'(t)$:

$$\tau_c = \int_0^{\infty} \frac{\langle \omega'(t) \omega'(t + \tau) \rangle d\tau}{\langle \omega'^2 \rangle}; \quad (3.9)$$

это время характеризует скорость стохастического изменения $\omega'(t)$. Рассмотрим теперь два предельных случая.

а) Время τ_c очень велико, или, другими словами, $\omega'(t)$ меняется очень медленно. Можно назвать этот случай *статическим*. Соотношение (3.7), определяющее форму линии, непосредственно дает распределение локального поля ω' , а именно

$$I(\omega) = P_0(\omega), \quad (3.10)$$

где $P_0(\omega)$ — функция распределения случайной величины ω' .

б) Время τ_c очень мало, т. е. $\omega'(t)$ меняется очень быстро. Следовательно, возмущение, усредняясь, не будет играть роли, и форма линии приближается к резкому пику

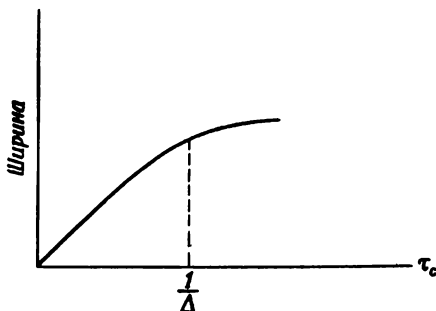
$$I(\omega) \rightarrow \delta(\omega). \quad (3.11)$$

Теперь возникает вопрос, с чем следует сравнивать время τ_c , чтобы узнать, мало оно или велико. Ответом на него являются следующие условия:

$$\Delta \equiv \langle \omega'^2 \rangle^{1/2} \gg \frac{1}{\tau_c}, \quad (3.12a)$$

$$\Delta \equiv \langle \omega'^2 \rangle^{1/2} \ll \frac{1}{\tau_c}, \quad (3.12b)$$

которые соответствуют двум упомянутым предельным случаям. Общий характер изменения формы линии, определяемой соотношением (3.7), показан на фиг. 6, где ширина линии изображена как функция τ_c . Уменьшение ширины, или заострение резонансной линии, вызванное быстрым изменением возмущающего поля, называется *кинематическим сужением* (motional narrowing) резонансной линии. Это понятие было введено Бломбергом, Перселлом и Паундом [34] при анализе их экспериментов по ядерному магнитному резонансу в жидкостях. Совершенно аналогичным является



Фиг. 6.

представление об обменном сужении линий парамагнитного резонанса [35].

Для количественного описания кинематического сужения линий при изменении τ_c от ∞ до 0 необходимо более детально знать характер стохастической переменной; в этом случае уже недостаточно определить только время τ_c (3.9). Точное математическое решение можно провести для двух моделей.

а) *Гауссовы процессы* [36]. Процесс называется гауссовым, если закон распределения переменных $\omega'(t_1), \dots, \omega'(t_n)$ для произвольных n временных точек всегда имеет гауссов характер. Физически такая ситуация осуществляется в том случае, когда локальное поле ω' состоит из некоторого числа малых компонент, т. е.

$$\omega' = \sum_{j=1}^N \Delta\omega'_j, \quad N \gg 1, \quad (3.13)$$

что является обобщением известной центральной предельной теоремы теории вероятности. Предположив гауссов характер процесса, можно легко доказать, что корреляционная функция $\varphi(t)$ [см. (3.6)]

запишется следующим образом ¹⁾:

$$\begin{aligned}\varphi(t) &= \exp \left[- \int_0^t (t - \tau) \langle \omega'(0) \omega'(\tau) \rangle d\tau \right] = \\ &= \exp \left[- \Delta^2 \int_0^t (t - \tau) \psi_{\omega'}(\tau) d\tau \right], \quad (3.14)\end{aligned}$$

где корреляционная функция $\psi_{\omega'}$ от $\omega'(t)$, по определению, имеет вид

$$\psi_{\omega'}(\tau) = \frac{\langle \omega'(t) \omega'(t + \tau) \rangle}{\langle \omega'^2 \rangle}, \quad (3.15)$$

причем для нее, согласно (3.9),

$$\tau_c = \int_0^\infty \psi_{\omega'}(\tau) d\tau. \quad (3.16)$$

Вычислить функцию $\varphi(t)$ в явном виде по формуле (3.14) можно в том случае, когда известна функция $\psi_{\omega'}(\tau)$.

Исследуем при помощи этой модели два упомянутых ранее случая. В первом случае, в пределе статического возмущения,

¹⁾ Определим величину

$$g_N(\xi) = \left\langle \exp \left[i \sum_{l=1}^N \xi_l \omega'(t_l) \right] \right\rangle = \langle \exp(i \xi \omega') \rangle,$$

которая является характеристической функцией для функции распределения $\omega'(t)$ и $\omega'(t_N)$; через ξ и ω' обозначены векторы (ξ_1, \dots, ξ_N) , $(\omega'(t_1), \dots, \omega'(t_N))$. Поскольку распределение является гауссовым по определению, мы имеем

$$g_N(\xi) = \exp \left[- \frac{1}{2} \xi A \xi \right],$$

где A — тензор корреляции

$$A_{lm} = \frac{\langle \omega'(t_l) \omega'(t_m) \rangle}{\langle \omega'^2 \rangle}.$$

Полагая $\xi_l = t/N = \delta$ и устремляя δ к нулю, получаем

$$g_N \rightarrow \varphi(t) = \exp \left\{ - \frac{1}{2} \int_0^t \int_0^t \frac{\langle \omega'(t_1) \omega'(t_2) \rangle dt_1 dt_2}{\langle \omega'^2 \rangle} \right\},$$

откуда находим в силу условий стационарности

$$\langle \omega'(t_1) \omega'(t_2) \rangle = \langle \omega'(0) \omega'(t_2 - t_1) \rangle = \langle \omega'(t_1 - t_2) \omega'(0) \rangle.$$

мы имеем, очевидно, гауссово распределение интенсивности с шириной Δ^2 . Следовательно, можно ожидать, что для $I(\omega)$ существенны лишь частоты, лежащие в области Δ , и поэтому интересующий нас масштаб времени имеет порядок $1/\Delta$.

Если функция $\psi_{\omega'}(\tau)$ очень мало меняется в интервале времени $1/\Delta$ (т. е. $\tau_c \gg 1/\Delta$), то мы можем положить $\psi_{\omega'}(\tau) \sim \psi_{\omega'}(0) = 1$ в (3.14), не делая при этом серьезной ошибки для интересующего нас интервала времени t . Итак, в статическом предельном случае имеем

$$\varphi(t) \sim \exp \left\{ -\frac{\Delta^2}{2} t^2 \right\}. \quad (3.17)$$

Фурье-образ этой функции даст, конечно, гауссову форму линии.

В противоположном случае, когда функция $\psi_{\omega'}(\tau)$ очень быстро уменьшается в течение рассматриваемого интервала времени, (3.14) дает

$$\varphi(t) \sim \exp [-t\tau_c\Delta^2], \quad (\tau_c\Delta \ll 1), \quad (3.18)$$

что является предельной величиной для сужения линии. В результате получаем кривую Лоренца:

$$I(\omega) \approx \frac{1}{\pi} \frac{1}{\omega^2 + (\tau_c\Delta^2)^2}, \quad (3.19)$$

полуширина которой

$$\tau_c\Delta^2 = \Delta(\tau_c\Delta), \quad (3.20)$$

где $\tau_c\Delta$ — коэффициент сужения.

б) *Марковские процессы.* Будем считать, что изменение локального поля ω' со временем соответствует марковскому процессу. Чтобы пояснить это утверждение, предположим, что ω' имеет дискретные значения, которые обозначим через ω'_k ($k = 1, \dots, r$). В стационарном марковском процессе изменение вероятности $P_j(t)$ найти ω' в состоянии ω'_j описывается уравнением

$$\frac{dP_j}{dt} = -C_j P_j + \sum_k P_k C_k P_{kj} = -\sum_k D_{kj} P_k, \quad (3.21)$$

где C_j — обратное время жизни j -го состояния и P_{kj} — вероятность перехода. Таким образом, функция $\varphi(t)$ [см. (3.6)] запишется в виде

$$\begin{aligned} \varphi(t) &= \sum_j u_j(t), \\ \left(\frac{d}{dt} - i\omega_j \right) u_j(t) + \sum_k D_{kj} u_k(t) &= 0, \\ u_j(0) &= P_j^0, \end{aligned} \quad (3.22)$$

где P_j^0 — равновесное распределение ($\sum D_{kj} P_k^0 = 0$),

Общее рассмотрение этой модели является более сложным, чем в случае гауссовых процессов, поэтому мы не будем его проводить. Однако можно показать, что в двух упомянутых выше предельных случаях $\varphi(t)$ и $I(\omega)$ ведут себя аналогичным образом [32].

Следует заметить, что если ограничиться рассмотрением лишь предельного случая кинематического сужения линии, то можно определить общие закономерности, не делая специальных предположений о гауссовом или марковском характере возмущения. Автор считает нужным подчеркнуть это обстоятельство, так как в наших рассуждениях затрагиваются вопросы, которые имеют много общего с другими проблемами теории необратимых процессов, а также с квантовомеханическим рассмотрением рассеяния или проблемы многих тел, хотя обычно к ним не подходят с этой точки зрения.

3. Возвращаясь к уравнению (3.2) или скорее к уравнению

$$\dot{x}(t) = i\omega'(t)x(t), \quad (3.23)$$

мы покажем, что в предельном случае кинематического сужения линий среднее уменьшение величины x представляет собой простое экспоненциальное затухание. Проведем это двумя способами. Из уравнения (3.23) имеем

$$\begin{aligned} \varphi(t+\tau) - \varphi(t) &= \langle x(0)x(t+\tau) \rangle - \langle x(0)x(t) \rangle = \\ &= \left\langle x(0)x(t) \left\{ \exp \left[i \int_t^{t+\tau} \omega'(t') dt' \right] - 1 \right\} \right\rangle = \\ &= \left\langle x(0)x(t) \left\{ i \int_t^{t+\tau} \omega'(t') dt' - \frac{1}{2} \int_t^{t+\tau} \int_t^{t+\tau} \omega'(t') \omega'(t'') dt' dt'' + \dots \right\} \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Предположим теперь, что корреляционное время τ_c для $\omega'(t)$ очень мало по сравнению с временем τ_r , характеризующим затухание функции $\varphi(t)$. Имея это в виду, выберем величину τ в (3.24) в интервале

$$\tau_c \ll \tau, \quad (3.25a)$$

$$\tau \ll \tau_r. \quad (3.25b)$$

В силу условия (3.25b) левую часть соотношения (3.24) можно заменить производной. Используя (3.25a), среднее, стоящее в пра-

вой части, можно представить в виде

$$\begin{aligned} \langle x(0)x(t) \rangle & \left\langle i \int_t^{t+\tau} \omega'(t') dt' - \frac{1}{2} \int_t^{t+\tau} \int_t^{t+\tau} \omega'(t') \omega'(t'') dt' dt'' + \dots \right\rangle = \\ & = -\varphi(t) \int_0^\tau (\tau - t') \langle \omega'(t'') \omega'(t'' + t') \rangle dt' + \dots. \quad (3.26) \end{aligned}$$

Следовательно, (3.24) запишется следующим образом:

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{\varphi}{\tau} \int_0^\tau (\tau - t') \langle \omega'(t'') \omega'(t'' + t') \rangle dt' = -\frac{\varphi}{\tau_r}, \quad (3.27)$$

где

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_r} &= \frac{1}{\tau} \int_0^\tau (\tau - t') \langle \omega'(t'') \omega'(t'' + t') \rangle dt' \approx \\ &\approx \int_0^\infty \langle \omega'(t'') \omega'(t'' + t') \rangle dt' = \tau_c \Delta^2 \quad (3.28) \end{aligned}$$

определяет релаксационное время для φ . Условия (3.25) выполняются, если

$$\tau_c \ll \tau_r, \quad \text{или} \quad \tau_c \Delta \ll 1, \quad (3.29)$$

что соответствует условиям (3.12). Если условие (3.29) выполняется, то для

$$\tau \gg \tau_c \quad (3.30)$$

функция $\varphi(t)$ уменьшается с течением t в соответствии с уравнением (3.27).

Чтобы несколько улучшить точность наших расчетов, необходимо исследовать более тщательно члены высших порядков в (3.26). Рассмотрим, например, член четвертого порядка. Среднее от этого члена состоит из величин порядка

$$1) \tau^2 (\Delta^2 \tau_c)^2 \quad \text{и} \quad 2) \tau \Delta^4 \tau_c^3.$$

Первый член имеет более высокий порядок, так как

$$\tau^2 (\Delta^2 \tau_c)^2 = \frac{\tau^2}{\tau_r^2} \ll \frac{\tau}{\tau_r}.$$

Второй член

$$\tau \Delta^4 \tau_c^3 = \tau (\Delta^2 \tau_c)^2 \tau_c = \frac{\tau \tau_c}{\tau_r^2} \ll \frac{\tau}{\tau_r}.$$

Подобным же образом можно показать, что (3.27) правильно описывает корреляционную функцию, если выполнено условие (3.29). Это рассмотрение кинематического сужения резонансной

линии не зависит от какого-либо специального предположения о стохастической природе величины $\omega'(t)$. Следует отметить, что здесь использованы те же логические соображения, как и в § 2, п. 10 и 11, хотя там мы не проводили подробных исследований.

Соотношение

$$\varphi(t) = \exp \left[-\frac{t}{\tau_r} \right] \quad (3.31)$$

можно получить другим способом из выражения

$$\varphi(t) = \left\langle \exp \left\{ t \int_0^t \omega'(t') dt' \right\} \right\rangle, \quad (3.32)$$

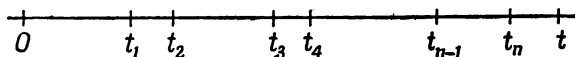
производя прямое разложение экспоненты

$$\begin{aligned} \varphi(t) = & \left\langle 1 + t \int_0^t \omega'(t_1) dt_1 + i^2 \int_0^t \int_0^{t_2} \omega'(t_1) \omega'(t_2) dt_1 dt_2 + \dots + \right. \\ & \left. + i^n \int_0^t \int_0^{t_n} \dots \int_0^{t_2} \omega'(t_1) \omega'(t_2) \dots \omega'(t_n) dt_1 \dots dt_n \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Общий член с $n = 2m$ даст главный вклад вида

$$\begin{aligned} (-1)^m \int_0^t \dots \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \langle \omega'(t_1) \omega(t_2) \rangle \langle \omega'(t_3) \omega'(t_4) \rangle \dots \\ \dots \langle \omega'(t_{2m-1}) \omega'(t_{2m}) \rangle. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Чтобы подынтегральная функция была конечна, t_{2j-1} и t_{2j} должны располагаться близко друг к другу с интервалом порядка τ_c (фиг. 7).



Ф и г. 7.

Таким образом, (3.34) приближенно можно записать в виде

$$\begin{aligned} (-1)^m \int_0^t dt_{2m-1} \int_0^{t_{2m-1}} dt_{2m-3} \dots \int_0^{t_2} dt_1 \int_0^\infty \langle \omega'(t_1) \omega'(t_1 + \tau_1) \rangle d\tau_1 \times \\ \times \dots \int_0^\infty \langle \omega'(t_{2m-1}) \omega'(t_{2m-1} + \tau_{2m-1}) \rangle d\tau_{2m-1} = \\ = (-1)^m \frac{t^m}{m!} (\Delta^2 \tau_c)^m. \end{aligned}$$

Выбирая лишь такие вклады, получаем, что разложение (3.33) аппроксимируется формулой

$$\varphi(t) = e^{-t\Delta^2\tau_c} \equiv e^{-t/\tau_r}.$$

Нетрудно показать, что остальными членами можно пренебречь, если

$$t \sim \tau_r \gg \tau_c,$$

что соответствует сделанному выше предположению.

Особенно следует отметить сходство выражения (3.33) с разложением квантовомеханической трансформационной функции

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}\right) &\equiv \exp\left\{\frac{i(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}')t}{\hbar}\right\} = \\ &= \exp\left(\frac{i\mathcal{H}_0 t}{\hbar}\right) \left\{ 1 + \frac{i}{\hbar} \int_0^t \mathcal{H}'(t_1) dt_1 + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t \int_0^{t_1} \mathcal{H}'(t_1) \mathcal{H}'(t_2) dt_1 dt_2 + \dots \right\}. \quad (3.35) \end{aligned}$$

Предложенный ван Ховом [37—39] вывод асимптотического выражения для (3.35) во многом аналогичен нашему, хотя применяемые им математические методы более сложны.

Сделаем ещё одно замечание. То обстоятельство, что, исходя из уравнения (3.23), мы получили асимптотическое выражение (3.31), отнюдь не означает, что для любой корреляционной функции всегда должен иметь место простой экспоненциальный закон затухания. В общем случае затухание будет определяться суперпозицией экспоненциальных функций с некоторым числом релаксационных постоянных. Такой закон затухания получается для модели, описываемой уравнением

$$\dot{x}_j(t) = i \sum \omega'_{jk}(t) x_k(t), \quad (3.36)$$

где $\omega'_{jk}(t)$ также рассматриваются как стохастические переменные. Интеграл уравнения (3.36) можно представить в виде

$$x(t) = \left[\exp i \int_0^t \Omega(t') dt' \right]_+ x(0), \quad (3.37)$$

где $[\exp \dots]_+$ — упорядоченная экспонента. Это выражение очень похоже на (3.35). Если переменные ω' изменяются быстро и условие (3.29) выполнено (Δ в этом случае характеризует величину матричных элементов матрицы Ω), то мы можем сделать

вывод, что асимптотическое поведение корреляционных функций

$$\langle x_j(t) x_k(0) \rangle = \varphi_{jk}(t)$$

определяется уравнением

$$(\dot{\varphi}(t)) = -\Gamma(\varphi(t)), \quad (3.38)$$

где (φ) — матрица $(\varphi_{jk}(t))$ и Γ — матрица, определяемая соотношением

$$\Gamma = \int_0^\infty \langle \Omega(t) \Omega(t+\tau) \rangle d\tau; \quad (3.39)$$

в результате мы имеем

$$(\varphi_{jk}(t)) = \exp(-\Gamma t)(\varphi_{jk}(0)). \quad (3.40)$$

Таким образом, постоянные затухания корреляционных функций являются собственными значениями матрицы Γ .

Интересно заметить, что приведенные рассуждения тесно связаны с теорией затухания или методом Вигнера — Вайскопфа в квантовой механике, где задача заключается в оценке величины (3.35) и полностью подобна нашей стохастической проблеме, как мы видели выше. Квантовомеханическая теория приводит к экспоненциальному затуханию для не слишком больших и не слишком малых t . Время t , с одной стороны, не должно быть слишком велико, но, с другой, — должно быть значительно меньше длительности циклов Пуанкаре, если выражаться на языке классической механики. Для временных интервалов, сравнимых с длительностью циклов Пуанкаре, экспоненциальное затухание не имеет места и система ведет себя квазипериодически. Задача решается оценкой значения функции в полюсе с помощью подходящей аппроксимации, которая учитывает ограничение, налагаемое на время t . Таким образом, здесь используются почти в точности те же самые рассуждения, которые применялись нами при рассмотрении стохастической проблемы. Предположение о стохастическом поведении модуляции частоты можно интерпретировать как исключение циклов Пуанкаре, если перейти к пределу $V \rightarrow \infty$ (V — размер рассматриваемой системы), сохраняя t ограниченным.

По нашему мнению, эти соображения имеют большое значение для выяснения причин, обуславливающих необратимость процессов, протекающих в природе.

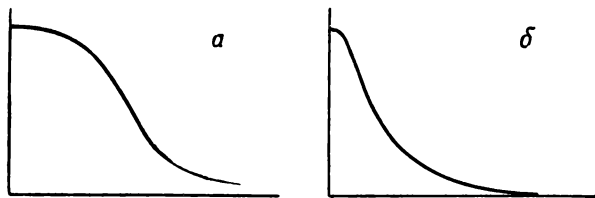
2. Поведение корреляционных функций и простейшие аппроксимации. 1. Обычно предполагается, что поведение автокорреляционной функции типа

$$\varphi(t) = \langle \{A(0) A(t)\} \rangle \quad (3.41)$$

соответствует фиг. 8. При $t=0$ функция имеет горизонтальную касательную, так как

$$\begin{aligned}\dot{\varphi}(0) &= \langle \{A(0) \dot{A}(0)\} \rangle = 0, \\ \ddot{\varphi}(0) &= -\langle \dot{A} \dot{A} \rangle < 0.\end{aligned}\quad (3.42)$$

Для больших t функция $\varphi(t)$ быстро убывает, причем закон затухания во многих случаях близок к экспоненциальному. Следует различать два типичных случая. В первом преобладает *динамическая связь*, которая выражается в том, что условия (3.42) долгое время влияют на поведение основной части $\varphi(t)$. Второй случай можно назвать *стохастическим*. При этом динамическая связь исчезает очень быстро и в основном преобладает затухание типа (3.40). Подобным поведением характеризуется, например,



Фиг. 8. Автокорреляционная функция при преобладании динамической связи (а) и в стохастическом случае (б).

гауссова модель, обсуждавшаяся в предыдущем пункте [см. (3.14), (3.17), (3.18)]. Для такой модели случай динамической связи описывается функцией $\exp[-\Delta^2 t^2/2]$, а стохастический случай — функцией $\exp[-t\tau_c\Delta^2]$. Приблизительно эти два случая можно различить, определяя, где лежит точка пересечения указанных двух функций. Эта точка лежит примерно при $\tau \sim \tau_c$, так что условия имеют вид: $\exp(-\tau_c^2\Delta^2) \gg 1$ или $\exp(-\tau_c^2\Delta^2) \ll 1$, т. е., естественно, совпадают с условиями (3.12): $\tau_c\Delta \gg 1$ или $\tau_c\Delta \ll 1$.

Для вычисления кинетических коэффициентов большую роль играет интеграл типа

$$I = \int_0^\infty \varphi(t) dt = \int_0^\infty \langle \{A(0) A(t)\} \rangle dt.$$

Можно видеть, что в двух предельных случаях возникает совершенно различная ситуация. В первом случае интеграл I , или площадь, ограниченная графиком функции $\varphi(t)$, определяется главным образом той областью времен t , где существенную роль играет динамическая связь. Наоборот, во втором случае значение

интеграла в хорошем приближении определяется стохастическим поведением $\varphi(t)$. Последний случай нам более знаком.

Традиционный способ вычисления кинетических коэффициентов путем составления кинетических уравнений может быть оправдан только в стохастическом случае. Кинетические уравнения, например уравнение Больцмана или уравнение Блоха, фактически представляют собой аппроксимации, которые можно использовать для вычисления асимптотического поведения корреляционной функции или функции реакции при больших t . Их нельзя применять, если рассматриваемая задача принадлежит к первому типу.

Явления переноса, принадлежащие к первому типу, не рассматриваются в обычных теориях, однако на самом деле мы очень часто сталкиваемся с такими проблемами ¹⁾. К этой категории принадлежат такие явления, как так называемая примесная проводимость или проводимость, вызванная малоподвижными носителями в некоторых полупроводниках. Сюда же относится и проблема диффузии спинов. Обсуждение этих проблем представляет большой интерес, и здесь наш новый подход будет наиболее ценен.

2. В некоторых случаях второго типа легко получить полезную аппроксимацию для оценки $I = \int_0^{\infty} \varphi(t) dt$. Постоянную времени затухания функции φ можно оценить, записывая ее в виде

$$\varphi(t) = \varphi(0) + \int_0^t (t - \tau) \ddot{\varphi}(\tau) d\tau. \quad (3.43)$$

Предположим, что значение интеграла

$$\int_0^{\tau_0} \ddot{\varphi}(\tau) d\tau \quad (3.44)$$

имеет плато, если τ_0 лежит в области

$$\tau_c \ll \tau_0 \ll \tau_r,$$

где τ_c характеризует изменение со временем функции $\ddot{\varphi}(\tau)$, а τ_r — изменение функции $\varphi(\tau)$. Тогда мы можем записать (3.43) в виде

$$\varphi(t) = \varphi(0) \left\{ 1 + t \int_0^{\tau_0} \frac{\ddot{\varphi}(\tau) d\tau}{\varphi(0)} + \dots \right\}$$

¹⁾ Некоторые авторы называют их неблоховскими проблемами, но я предпочел бы называть их небольтцмановскими проблемами переноса, хотя и не люблю изобретать новые термины.

и определить постоянную времени

$$\frac{1}{\tau_r} = - \int_0^{\tau_0} \frac{\ddot{\varphi}(\tau) d\tau}{\dot{\varphi}(0)}. \quad (3.45)$$

Этот метод несколько ненадежен, так как если интегрирование в (3.44) распространить до $\tau_0 \rightarrow \infty$, то мы должны получить

$$\int_0^{\infty} \ddot{\varphi}(\tau) d\tau = 0. \quad (3.46)$$

Однако, если время τ_0 выбрано правильно (это возможно, если мы действительно имеем дело со стохастическим случаем), то (3.45) является полезной аппроксимацией.

Поясним наши рассуждения простым примером. Рассмотрим выражение для проводимости в классическом случае

$$\sigma = \frac{e^2 n}{3kT} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) \rangle dt; \quad (3.47)$$

так что для корреляционной функции имеем выражение

$$\varphi(t) = \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) \rangle; \quad (3.48)$$

следовательно,

$$\ddot{\varphi}(t) = \langle \mathbf{v}(0) \ddot{\mathbf{v}}(t) \rangle = - \langle \dot{\mathbf{v}}(0) \dot{\mathbf{v}}(t) \rangle = \langle \mathbf{f}(0) \mathbf{f}(t) \rangle \frac{1}{m^2}. \quad (3.49)$$

Таким образом, $\ddot{\varphi}(t)$ фактически представляет собой корреляционную функцию сил, действующих на электрон. Согласно (3.45), получаем в этом случае

$$\frac{1}{\tau_r} = \int_0^{\tau_0} \frac{\langle \dot{\mathbf{v}}(0) \dot{\mathbf{v}}(t) \rangle dt}{\langle \mathbf{v}^2 \rangle} = \frac{1}{m^2} \int_0^{\tau_0} \frac{\langle \mathbf{f}(0) \mathbf{f}(t) \rangle dt}{\langle \mathbf{v}^2 \rangle}. \quad (3.50)$$

Верхний предел интеграла должен быть обязательно конечным. Если $\tau_0 \rightarrow \infty$, то интеграл обращается в нуль.

Предположим теперь, что электрон время от времени рассеивается со средним временем свободного пробега τ_f и малой длительностью одного соударения τ_d . В пределе $\tau_d \rightarrow 0$ силы представляют собой толчки, которые испытывает электрон, сталкиваясь с рассеивающим центром. Мы предположим, что

$$\tau_d \ll \tau_f, \quad (3.51)$$

где τ_d оценивает корреляционное время сил \mathbf{f} , а τ_f — корреляционное время скоростей \mathbf{v} . Если τ_0 в (3.50) выбрать так, чтобы

выполнялось условие

$$\tau_d \ll \tau_0 \ll \tau_f, \quad (3.52)$$

то время τ_r легко найти. Действительно, мы имеем

$$\begin{aligned} \int_0^{\tau_0} \langle \dot{\mathbf{v}}(0) \dot{\mathbf{v}}(t) \rangle dt &\approx \frac{1}{2\tau_0} \int_0^{\tau_0} dt' \int_0^{\tau_1} dt'' \langle \dot{\mathbf{v}}(t') \dot{\mathbf{v}}(t'') \rangle = \\ &= \frac{1}{2\tau_0} \frac{\tau_0}{\tau_f} \langle (\mathbf{v}' - \mathbf{v}'')^2 \rangle, \end{aligned} \quad (3.53)$$

где τ_0/τ_f — вероятность того, что электрон испытает соударение в течение времени τ_0 , а \mathbf{v}' и \mathbf{v}'' — начальная и конечная скорости при соударении. Соотношение (3.53) дает

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_r} &= \frac{1}{\langle v^2 \rangle} \frac{1}{2\tau_f} \langle \mathbf{v}'^2 - 2\mathbf{v}'\mathbf{v}'' + \mathbf{v}''^2 \rangle = \\ &= \frac{1}{\tau_f} (1 - \langle \cos \theta \rangle), \end{aligned} \quad (3.54)$$

где

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\langle \mathbf{v}'\mathbf{v}'' \rangle}{\langle v^2 \rangle}$$

Фиг. 9.

есть среднее значение косинуса угла рассеяния (фиг. 9). Соотношение (3.54) есть не что иное, как известная формула для времени релаксации.

Для этой простой модели легко вычислить $\varphi(t)$ в явном виде. Обозначим вероятность перехода от скорости \mathbf{v} к \mathbf{v}' через $\Phi(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$ и напомним

$$kg(\mathbf{v}) \equiv \int \Phi(\mathbf{v}, \mathbf{v}') d\mathbf{v}' g(\mathbf{v}').$$

Далее, мы легко находим, что

$$\int_0^\infty \exp(-st) \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) \rangle dt = \tau_f \int f_0(\mathbf{v}) d\mathbf{v} \left(\mathbf{v} \frac{1}{1 + s\tau_f - k} \mathbf{v} \right), \quad (3.55)$$

где $f_0(\mathbf{v})$ — равновесное распределение скоростей \mathbf{v} . Это совершенно общее выражение. Если предположить, что рассеяние является упругим, то (3.55) сводится к соотношению

$$\int_0^\infty \exp(-st) \varphi(t) dt = \frac{\tau_r}{1 + s\tau_r} \langle v^2 \rangle, \quad (3.56)$$

откуда

$$\varphi(t) = \langle v^2 \rangle \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \quad (3.57)$$

и

$$-\ddot{\varphi}(t) = \frac{\langle \varphi^2 \rangle}{\tau_r} \left\{ \delta(t) - \frac{1}{\tau_r} \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right\}. \quad (3.58)$$

Таким образом, поведение корреляционной функции сил, определяемой соотношением (3.49), соответствует фиг. 10. Пока время τ_d очень мало по сравнению с τ_r , можно считать, что значение интеграла $-\ddot{\varphi}(t)$ в (3.50) имеет плато.

3. Вернемся теперь к соотношению (3.45), которое запишем в виде

$$\frac{1}{\tau_r} = \int_0^{\tau_0} \frac{\langle \dot{A}(0) \dot{A}(t) \rangle dt}{\langle A^2 \rangle}. \quad (3.59)$$

Это уравнение очень похоже на уравнение (3.28) для кинематического сужения резонансной линии и имеет тот же характер, хотя функция $\varphi(t)$ не обязательно должна затухать по простому экспоненциальному закону. Следовательно, время τ_r , определяемое соотношением (3.59), является лишь грубой оценкой для асимптотической постоянной времени функции $\varphi(t)$.

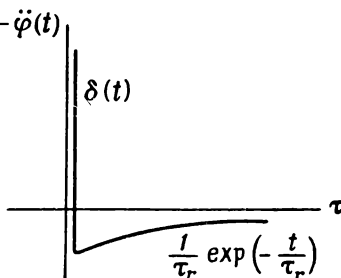
Но если простое экспоненциальное затухание функции $\varphi(t)$ является хорошей аппроксимацией, т. е. мы можем положить $\varphi(t) = \exp(-t/\tau_r)$, то получим

$$\int_0^{\infty} \langle A(0) A(t) \rangle dt \sim \frac{\langle A^2(0) \rangle}{\int_0^{\tau_0} \langle \dot{A}(0) \dot{A}(t) \rangle dt}. \quad (3.60)$$

Уравнение (3.60) становится точным, если спектр времен релаксации вырожден. При вычислениях по теории возмущений (которые не всегда возможны) время τ_0 часто можно положить равным бесконечности, так как в расчетах по теории возмущений исходят из того, что каждый процесс рассеяния рассматривается независимо.

Формула Кирквуда [26] для коэффициента трения броуновской частицы имеет вид (3.60); она выражает коэффициент трения через корреляцию сил, действующих на частицу. Мы можем воспользоваться (3.60) для вычисления электронной проводимости, предполагая, что рассеяние электронов происходит на фононах. В этом случае в качестве первого приближения получается известная формула Грюнайзена.

Подобные же методы можно применить для изучения вопросов, связанных с магнитным резонансом. Кубо и Томита [27] рассмот-



Фиг. 10.

рели эту проблему, включая вопрос о кинематическом сужении резонансных линий.

3. Обсуждение обычных кинетических уравнений.

1. В заключение мы обсудим с нашей точки зрения обычный метод применения кинетических уравнений. Рассмотрим, например, электропроводность. Кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\mathbf{v}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = \Gamma(f), \quad (3.61)$$

где $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ — обычно одноэлектронная функция распределения и $\Gamma(f)$ — оператор соударений, причем $\Gamma(f_0) = 0$ для равновесного распределения f_0 . Для простоты предположим, что система пространственно однородна; тогда второй член в левой части можно опустить. Запишем f и Γ в виде

$$f = f_0 + g$$

и

$$\Gamma(f_0 + g) = -Dg, \quad (3.62)$$

предполагая также, что

$$g \ll f_0.$$

В результате получаем вместо (3.61) линеаризованное уравнение

$$\frac{\partial g}{\partial t} - \frac{e\mathbf{E}}{m} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{v}} = -Dg, \quad (3.63)$$

решение которого имеет вид

$$g(t) = \int_{-\infty}^t \exp\{-D(t-t')\} \frac{e\mathbf{E}(t')}{m} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{v}} dt'. \quad (3.64)$$

Следовательно, ток выражается формулой

$$\mathbf{j}(t) = \int d\mathbf{v} e \mathbf{v} \int_{-\infty}^t \left(\exp\{-D(t-t')\} \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{v}} \right) \frac{e\mathbf{E}(t')}{m} dt',$$

которую можно записать также в виде

$$\mathbf{j}(t) = \frac{e^2}{kT} \int_{-\infty}^t \int f_0(\mathbf{v} \exp\{-D(t-t')\}) \mathbf{v} d\mathbf{v} \mathbf{E}(t') dt'. \quad (3.65)$$

Таким образом, проводимость запишется как

$$\sigma = \frac{ne^2}{kT} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v} \exp(-Dt) \mathbf{v} \rangle dt = \frac{ne^2}{kT} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v} \mathbf{v}(t) \rangle dt. \quad (3.66)$$

Мы видим, что обычное кинетическое уравнение приводит к такому же выражению для проводимости, которое было получено ранее из более общей теории.

Можно дать простую интерпретацию первоначального выражения (2.55) или (2.66) для проводимости. Предположим для простоты, что матрица плотности и ток диагональны по импульсу p . Тогда независимо от типа статистики мы можем написать [41]:

$$\begin{aligned} \text{Sp } \rho j(0) j(t) &= \sum_p \sum_{p'} \rho(p) |\langle p | \exp\left(\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}\right) | p' \rangle|^2 j(p) j(p') = \\ &= \sum_p \sum_{p'} \rho(p) \bar{W}(p \rightarrow p'; t) j(p) j(p'). \end{aligned} \quad (3.67)$$

Здесь вероятность перехода $\bar{W}(p \rightarrow p'; t)$ определяется выражением

$$\bar{W}(p \rightarrow p'; t) = |\langle p | \exp\left(\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}\right) | p' \rangle|^2. \quad (3.68)$$

Таким образом, задача сводится к определению $\bar{W}(p \rightarrow p'; t)$ или составлению уравнения для этой величины, если такое уравнение существует.

2. Выше мы рассматривали простые случаи независимых частиц, но мы могли бы подобным же образом изучать и более общие случаи. Уравнение для вероятности перехода для всей системы называется основным уравнением (master equation).

В § 2 при выводе уравнений (2.9) или (2.14) мы исходили из динамических уравнений для всей системы. Пока мы рассматриваем динамическое возмущение, эти решения верны в первом порядке независимо от размеров системы. Система может быть малой, и функция реакции может вообще не затухать, а непрерывно осциллировать. Тем не менее общее выражение для адмитанса будет правильным. В этом смысле общая теория включает необратимые процессы, хотя она и не отражает их наиболее существенные черты. Иначе говоря, необратимое поведение макроскопической системы можно вывести из динамических уравнений движения. Я не предполагаю тратить время на обсуждение этой сложной проблемы; отмечу лишь, что, как можно всегда показать, корреляционные функции или функции реакции асимптотически убывают с ростом времени t .

Для этого нам необходимо устремить размеры системы V к бесконечности¹⁾, прежде чем рассматривать большие t . Эта операция соответствует исключению циклов Пуанкаре.

Необходимо помнить также, что подобное рассмотрение всегда проводится в теории рассеяния в квантовой механике.

¹⁾ Число частиц обычно возрастает при увеличении V .

3. Таким образом, для формального решения нашей проблемы можно использовать метод Вигнера—Вайскопфа. Его можно обобщить и применить к матрице плотности, а не к волновой функции. Решение уравнения движения для матрицы плотности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}, \rho] \equiv \frac{1}{i\hbar} \mathcal{H}^* \rho \quad (3.69)$$

можно записать в виде

$$\rho(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \frac{\exp(st) ds}{s + \frac{1}{i\hbar} \mathcal{H}^*} \rho(0). \quad (3.70)$$

Задача заключается в том, чтобы оценить это решение для значений t , лежащих в определенном интервале, если гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}', \quad \mathcal{H}^* = \mathcal{H}_0^* + \mathcal{H}'^*. \quad (3.71)$$

Хотя первоначально метод Вигнера—Вайскопфа применялся для оценки величины $[s + (-\mathcal{H}/i\hbar)]^{-1}$, а не величины $(s + \mathcal{H}^*/i\hbar)^{-1}$, мы применим его к соотношению (3.70), соответственно изменив этот метод так, чтобы определить приближенные полюса s , необходимые для асимптотической оценки (3.70). Как мы отмечали выше, метод Вигнера—Вайскопфа тесно связан с теорией кинематического сужения резонансных линий.

В качестве примера рассмотрим систему A , связанную с большой системой B , которую мы назовем резервуаром. Взаимодействие \mathcal{H}' с системой B возмущает систему A . В этом случае уравнение движения для матрицы плотности всей системы принимает вид

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}'(t), \bar{\rho}] \equiv \frac{1}{i\hbar} \mathcal{H}'(t)^* \bar{\rho} \quad (3.72)$$

в результате преобразования

$$\rho = \exp \left\{ \frac{i(\mathcal{H}_A + \mathcal{H}_B)t}{\hbar} \right\} \bar{\rho} \exp \left\{ \frac{-i(\mathcal{H}_A + \mathcal{H}_B)t}{\hbar} \right\}. \quad (3.73)$$

Уравнение (3.72) аналогично уравнению (3.23) или (3.36), если $\mathcal{H}'(t)$ рассматривать как стохастическую переменную. Чтобы сохранить аналогию, предположим, что $\bar{\rho}$ можно представить в виде

$$\bar{\rho} = \bar{\rho}_A \times \rho_B^0, \quad (3.74)$$

где ρ_B^0 — равновесная матрица плотности для системы B . Усредним уравнение при помощи этой матрицы. В наиболее грубом приближении, соответствующем предельному случаю кинематического сужения

линии, получаем уравнение

$$\frac{\partial \bar{\rho}_A}{\partial t} = -\Gamma \bar{\rho}_A, \quad (3.75)$$

или

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}_A, \rho_A] - \Gamma \rho_A, \quad (3.76)$$

где

$$\Gamma \rho_A \equiv \frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt \langle [\mathcal{H}'(t) [\mathcal{H}'(0), \rho_A]] \rangle_B \quad (3.77)$$

определяет асимптотическое поведение $\rho_A(t)$. Это приближение совпадает с результатом, полученным во втором порядке теории возмущений. Соотношение (3.76) содержит как поправку на собственную энергию, так и обычную вероятность перехода.

Уравнение (3.76) совпадает с уравнением, которое использовал Блох [42] в общей теории явления магнитной релаксации. Мы исходили из предположения, что взаимодействие $\mathcal{H}'(t)$ мало и что оно очень быстро меняется в результате невозмущенного движения системы B . Благодаря этим ограничениям мы можем применить наше приближение для больших t порядка

$$\frac{1}{t} \sim \frac{|\mathcal{H}'|^2}{\hbar^2} \tau_c,$$

где τ_c — корреляционное время для $\mathcal{H}'(t)$. Такого же типа условия использовал ван Хов [37—39].

Очень важной и в то же время очень трудной задачей является более тщательное исследование логических умозаключений, используемых при выводе уравнений переноса из динамических уравнений (классических или квантовых). Значительный вклад в изучение этой проблемы внес Боголюбов [43, 46] (см. также [44]), который попытался получить классическое кинетическое уравнение для газа, используя классические уравнения динамики. Высокой оценки заслуживает также развитая ван Ховом теория возмущений. Недавно Латинжер и Кон [45] исследовали эту проблему для частного случая электронных систем.

Вообще говоря, обычные кинетические уравнения можно обосновать в двух случаях; во-первых, когда возмущение слабо, во-вторых, когда возмущение имеет локальный характер. Например, рассеяние электронов на фонах можно отнести к явлениям первой группы. По крайней мере в пределе можно представить очень слабое рассеяние электронов на фонах и обосновать использование обычных вычислений по теории возмущения. В этом случае можно использовать теорию ван Хоа. К явлениям второй группы можно отнести примесную проводимость. Взаимодействие электрона

с примесным центром может быть сильным, но оно, по-видимому, должно быть эффективно в очень малой области, так что условия $\tau_d \ll \tau_f$ выполняются. Такой случай подробно исследовали Кон и Латинжер [45]. Эти методы имеют очень много общего с различными методами, используемыми при анализе многократного рассеяния и в проблеме многих тел. Можно надеяться, что последние достижения в каждой из этих областей будут широко использоваться при рассмотрении аналогичных проблем.

ЛИТЕРАТУРА

1. De Groot S. R., Thermodynamics of Irreversible Processes, Amsterdam, 1952. (Имеется перевод: С. де Гроот, Термодинамика необратимых процессов, М., 1956.)
2. Prigogine I., Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, Springfield, 1955. (Имеется перевод: И. Пригожин, Введение в термодинамику необратимых процессов, ИЛ, 1960.)
3. Onsager L., Phys. Rev., **37**, 405 (1931); **33**, 2265 (1931).
4. Takahashi T., Journ. Phys. Soc. Japan, **7**, 439 (1952).
5. Cox R. T., Statistical Mechanics of Irreversible Change, Baltimore, 1955.
6. Kubo R., Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 570 (1957). (Имеется перевод в сборнике „Вопросы квантовой теории необратимых процессов“, ИЛ, 1961).
7. Van Kampen N. G., Physica, **20**, 603 (1954).
8. Casimir H. B. G., Rev. Mod. Phys., **17**, 343 (1945).
9. Kirkwood J., Journ. Chem. Phys., **7**, 911 (1939).
10. Fröhlich H., Theory of Dielectrics, Oxford, 1949.
11. Niquist H., Phys. Rev., **32**, 110 (1928).
12. Callen H. B., Welton T. A., Phys. Rev., **83**, 34 (1951).
13. Callen H. B., Greene R. F., Phys. Rev., **86**, 702; **88**, 1387 (1952).
14. Kubo R., Hasegawa H., Hashitsume N., Phys. Rev. Lett., **1**, 279 (1958).
15. Kubo R., Hasegawa H., Hashitsume N., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 56 (1959). (Имеется перевод в сборнике „Вопросы квантовой теории необратимых процессов“, ИЛ, 1961).
16. Peierls R., Zs. f. Phys., **80**, 763 (1933).
17. Luttinger J. M., Phys. Rev., **84**, 814 (1951).
18. Titeica S., Ann. Phys., **22**, 129 (1935).
19. Давыдов Б., Померанчук И., Journ. of Phys. (СССР), **2**, 147 (1940).
20. Kubo R., Yokota M., Nakajima S., Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 1203 (1957). (Имеется перевод в сборнике „Вопросы квантовой теории необратимых процессов“, ИЛ, 1961).
21. Nakajima S., Progr. Theor. Phys., **20**, 448 (1958).

22. Mori H., Journ. Phys. Soc. Japan, **11**, 1029 (1956).
23. Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., **14**, 180 (1946).
24. Greene M. S., Journ. Chem. Phys., **20**, 1281 (1952); **22**, 398 (1954).
25. Yamamoto T., Progr. Theor. Phys., **10**, 11 (1953).
26. Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., **14**, 180 (1946).
27. Kubo R., Tomita K., Journ. Phys. Soc. Japan, **9**, 888 (1954).
28. Van Hove L., Phys. Rev., **95**, 249 (1954).
29. Korringa J., Physica, **16**, 60 (1950).
30. Van Vleck J. H., Phys. Rev., **74**, 1168 (1948). (Имеется перевод в сборнике „Ферромагнитный резонанс“, ИЛ, 1952.)
31. Anderson P. W., Journ. Phys. Soc. Japan, **9**, 316 (1954).
32. Kubo R., Journ. Phys. Soc. Japan, **9**, 935 (1954).
33. Kubo R., Nuovo Cimento, Suppl., **6**, 1063 (1957).
34. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V., Phys. Rev., **69**, 37 (1946).
35. Gorter G. J., Van Vleck J. H., Phys. Rev., **72**, 1128 (1947).
36. Anderson P. W., Weiss P. R., Rev. Mod. Phys., **25**, 269 (1953).
37. Van Hove L., Physica, **21**, 517, 901 (1955). (Имеется перевод в сборнике „Вопросы квантовой теории необратимых процессов“, ИЛ, 1961).
38. Van Hove L., Physica, **22**, 343 (1956).
39. Van Hove L., Physica, **23**, 441 (1957).
40. Nakano H., Progr. Theor. Phys., **15**, 77 (1956); **17**, 145 (1957).
41. Lax M., Phys. Rev., **109**, 1921 (1958). (Имеется перевод в сборнике „Вопросы квантовой теории необратимых процессов“, ИЛ, 1961).
42. Bloch F., Phys. Rev., **102**, 104 (1956).
43. Боголюбов Н. Н., ЖЭТФ, **16**, 691 (1946).
44. Кас М., Proceedings Third Berkeley Symp. Math. Stat., 1954, p. 171.
45. Kohn W., Luttinger J. M., Phys. Rev., **108**, 590 (1957), **109**, 1892 (1958). (Имеется перевод в сборнике „Вопросы квантовой теории необратимых процессов“, ИЛ, 1961).
- 46*. Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике, М.—Л., 1946.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Предисловие редактора перевода	5
Введение	9
М. Клейн. Законы термодинамики (<i>Перевод Н. М. Плакиды</i>) .	11
§ 1. Введение	11
§ 2. Первый и второй законы термодинамики	12
§ 3. Применения первого и второго законов термодинамики . .	19
§ 4. Третий закон термодинамики	23
Приложение. Статистическая механика и третий закон тер-	
модинамики	29
Литература	35
А. Мюнстер. Теория флуктуаций (<i>Перевод В. Т. Хозяинова</i>)	36
Общее введение	36
§ 1. Флуктуации параметров системы	37
а. Обобщенный ансамбль (37). б. Флуктуации экстенсивных	
параметров (47).	
§ 2. Флуктуации параметров системы (продолжение)	55
а. Флуктуации интенсивных параметров (55). б. Флуктуации	
внутренних параметров (60).	
§ 3. Обоснование термодинамики	64
а. Введение (64). б. Термодинамика и флуктуации (66). в. Фа-	
зовые переходы. Термодинамическая устойчивость (69).	
§ 4. Локальные флуктуации (феноменологическая теория)	78
а. Введение (78). б. Рассеяние света в жидкостях и газах (80).	
в. Общая феноменологическая теория (87). г. Обсуждение ме-	
тодов и приближений (90).	
§ 5. Локальные флуктуации (молекулярная теория)	92
а. Корреляционные функции (92). б. Рассеяние рентгеновских	
лучей в простых жидкостях (94). в. Диффузное рассеяние	
рентгеновских лучей в сплавах (95). г. Термодинамические	
величины (97). д. Локально усредненные („крупнозерни-	
стые“) корреляционные функции (100). е. Фурье-анализ флук-	
туаций (103). ж. Замечания к феноменологической тео-	
рии (105).	

§ 6. Корреляции в пространстве и времени	107
а. Введение (107). б. Определения. Теорема Винера — Хинчина (107). в. Соотношения взаимности Онсагера (110). г. Флуктуационно-диссипационная теорема (112). д. Молекулярная теория (115). е. Рассеяние медленных нейтронов ферромагнитными кристаллами (119).	
§ 7. Критические флуктуации (феноменологическая теория) . . .	121
а. Введение (121). б. Теория Клейна — Тиссы (121). в. Критическое рассеяние нейтронов (125).	
§ 8. Критические флуктуации (молекулярная теория)	131
а. Введение (131). б. Интегральное уравнение Орнштейна—Цернике (132). в. Дифференциальное уравнение (134). г. Критическое рассеяние рентгеновских лучей (138).	
Л и т е р а т у р а	143
С. де Гроот. Термодинамика неравновесных процессов (Перевод В. Т. Хозяинова)	146
§ 1. Введение	146
§ 2. Законы сохранения	146
а. Сохранение массы (146). б. Сохранение импульса (148). в. Сохранение полной энергии (149). г. Вывод первого закона термодинамики в случае отсутствия внешних сил (149). д. Случай наличия внешних сил (150).	
§ 3. Закон возрастания энтропии и баланс энтропии	152
§ 4. Феноменологические уравнения	157
а. Принцип Кюри (158). б. Соотношения Онсагера (158). в. Соотношения Онсагера при наличии внешнего магнитного поля (160). г. Примеры (161)	
§ 5. Термодиффузия и эффект Дюфура	163
§ 6. Теплопроводность и термодиффузия в системах, где протекают химические реакции	166
Приложение I. Принцип Кюри	172
Приложение II. Соотношения Онсагера для векторных явлений	175
Л и т е р а т у р а	177
Р. Фишн. Соотношения Онсагера для векторных явлений (Перевод Е. Е. Тареевой)	178
Л и т е р а т у р а	182
П. Мазур. К вопросу о статистическом обосновании неравновесной термодинамики (Перевод Е. Е. Тареевой) . .	183
§ 1. Введение	183
§ 2. Параметры состояния и их флуктуации	183
§ 3. Микроскопическая обратимость	189
§ 4. Вывод соотношений взаимности Онсагера	196
§ 5. Гауссов марковский процесс	202

§ 6. Энтропия и случайные флуктуации	207
Л и т е р а т у р а	212
М. Клейн. Принцип минимума возникновения энтропии (Перевод Е. Е. Тареевой)	213
§ 1. Введение	213
§ 2. Принцип минимума	214
§ 3. Область применимости	217
§ 4. Заключение	218
Л и т е р а т у р а	219
Дж. Кирквуд. Статистическая механика процессов переноса (Перевод В. Т. Хозяинова)	220
§ 1. Введение	220
§ 2. Уравнения сохранения	220
§ 3. Неравновесная функция распределения	223
§ 4. Вывод диссипационно-флуктуационных соотношений для однокомпонентной системы	225
§ 5. Диссипационно-флуктуационные соотношения для γ -компонентной системы	229
§ 6. Вывод соотношений взаимности	231
Л и т е р а т у р а	232
Е. Монролл. О статистической механике процессов переноса (Перевод В. Т. Хозяинова)	233
Введение	233
§ 1. Броуновское движение	234
§ 2. Интегралы Винера	237
§ 3. Статистическая сумма как интеграл Винера	241
§ 4. Интегралы Фейнмана и квантовая механика	243
§ 5. Диаграммы Фейнмана	245
§ 6. Многочастичные диаграммы и статистическая сумма	246
§ 7. Статистическая сумма для большого ансамбля Гиббса и квантовая статистика	249
§ 8. Линейная реакция системы на внешние движущие силы	253
§ 9. Электропроводность	257
§ 10. Коэффициент диффузии	258
§ 11. Коэффициент вязкости	260
§ 12. Разложение коэффициента самодиффузии по групповым интегралам	265
§ 13. Дополнительные замечания о статистической сумме	271
§ 14. Групповые интегралы теории переноса и уравнение Больцмана	274
П р и л о ж е н и е	281
Л и т е р а т у р а	282

Ф. Хенин. Необратимые явления в твердых телах (Перевод Е. Е. Тареевой)	284
§ 1. Введение	284
§ 2. Переменные действия и угловые переменные для твердых тел	285
§ 3. Представление взаимодействия	286
§ 4. Физический смысл фурье-компонент	287
§ 5. Формальное решение уравнения Лиувилля	287
§ 6. Диаграммы	288
§ 7. Начальные условия	291
§ 8. Основное уравнение для слабо связанных однородных систем	292
§ 9. Механизм необратимости	293
§ 10. Однородные системы (высшие порядки)	294
§ 11. Сравнение со стохастической теорией	297
Литература	297
С. Накаджима. Квантовая теория необратимых процессов (Перевод Е. Е. Тареевой)	298
§ 1. Механические движущие силы	298
§ 2. Методы вычисления кинетических коэффициентов	299
§ 3. Термические движущие силы	301
П. Мазур. Статистическая механика необратимых процессов (Перевод Е. Е. Тареевой)	305
§ 1. Введение	305
§ 2. Корреляционная функция непрерывного стационарного процесса	306
§ 3. Эргодические гауссовы процессы	308
§ 4. Статистическая необратимость стационарного эргодического гауссова процесса	310
§ 5. Гауссовы процессы в статистической механике	313
Литература	316
Л. Онсагер и М. Дюпюи. Электрические свойства льда (Перевод Е. Е. Тареевой)	317
§ 1. Введение	317
§ 2. Кристаллическая структура и диэлектрическая проницаемость льда	317
§ 3. Кинетика движения ионов и процессов растворения во льду	323
§ 4. Кинетика дефектов Бьеррума в поле	326
§ 5. Электропроводность льда	330
§ 6. Кинетика рекомбинации	334
Литература	340

Ж. Чини Кастаньоли и Ф. Ричи. К вопросу о диффузии в простых жидкостях. (Перевод Е. Е. Тареевой)	341
Литература	342

ДОПОЛНЕНИЕ

Р. Кубо. Некоторые вопросы статистическо-механической теории необратимых процессов (Перевод Н. М. Плакиды)	345
§ 1. Основные положения квазитермодинамической теории	345
1. Простые примеры (345). 2. Общая схема квазитермодинамической теории (350). 3. Соотношения Онсагера (351). 4. Другие способы доказательства соотношений Онсагера (355).	
§ 2. Линейные диссипативные системы	358
1. Реакция системы на динамическое возмущение (358). 2. Квантовомеханический случай (361). 3. Общее выражение для адмитанса и соотношения симметрии (362). 4. Корреляционная функция (365). 5. Простые примеры (367). 6. Диссипативно-флуктуационная теорема (370). 7. Моменты и правила сумм (373). 8. Соотношения Эйнштейна (379). 9. Электронная проводимость в магнитном поле (380). 10. Вычисление кинетических коэффициентов для термических возмущений (384). 11. Вывод макроскопических законов для линейных диссипативных систем (387). 12. Явление переноса электронов (393). 13. Переход энергии между двумя системами (396).	
§ 3. Дополнительные замечания	400
1. Магнитный резонанс и представление о кинематическом сужении резонансных линий (400). 2. Поведение корреляционных функций и простейшие аппроксимации (410). 3. Обсуждение обычных кинетических уравнений (416).	
Литература	420

**ТЕРМОДИНАМИКА
НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ**

Редактор *И. Г. Нахимсон*
Художник *Н. А. Липин*
Художественный редактор
Е. И. Подмарькова
Технический редактор *Е. С. Поталенкова*
Корректор *О. К. Румянцева*

Сдано в производство 27/III 1962 г.
Подписано к печати 23/VII 1962 г.
Бумага 60×90^{1/16}=13,4 бум. л. 26,8 печ. л.
Уч.-изд. л. 22. Изд. № 2/1040. Цена 1 р. 74 к.
Зак. 282.

* * *

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, 1-й Рижский пер., 2

* * *

Типография № 2 им. Евг. Соколовой.
УПП Ленсовнархоза
Ленинград, Измайловский пр., 29

1р 7436

2-я ТИПОГРАФИЯ
Издательства Академии Наук СССР
Москва, Г-99, Шубинский пер., д. 10

При обнаружении недостатков
просим возвратить книгу вместе с этим
ярлыком для обмена