значения $\xi_i(t)$ величин x_i в момент времени $t>0$ при заданных значениях всех $x_1, x_2, \ldots$ в предшествующий момент $t=0$ (сами эти значения в обозначении $\xi_i(t)$ для краткости опускаются). Эти величины удовлетворяют тем же уравнениям (119,6):

$$\dot{\xi}_i = -\lambda_{ik}\xi_k, \tag{119,7}$$

причем уже не только для больших (по сравнению со средними флуктуациями), но и для произвольных малых значений $\xi_i(t)$. Корреляционные функции получаются из $\xi_i(t)$ умножением на $x_l = x_l(0)$ и усреднением по вероятностям различных значений x_l: $\varphi_{il}(t) = \langle \xi_i(t) x_l \rangle$. Произведя эту операцию с уравнением (119,7), получим

$$\frac{d}{dt}\varphi_{il}(t) = -\lambda_{ik}\varphi_{kl}(t), \qquad t>0 \tag{119,8}$$

(индекс l в этой системе уравнений свободный).

Как уже указывалось, уравнения (119,6) представляют собой не что иное, как линеаризованные макроскопические «уравнения движения» неравновесной системы, описывающие процесс ее релаксации. Мы видим, что система уравнений для корреляционных функций флуктуаций получается просто заменой в этих «уравнениях движения» величин $x_i(t)$ на функции $\varphi_{il}(t)$ со «свободным» индексом l, пробегающим все значения от 1 до n. Получающиеся таким образом уравнения относятся к временам $t>0$ и должны быть проинтегрированы при «начальном условии»

$$\varphi_{ik}(0) = \langle x_i(0)\, x_k(0) \rangle \equiv \langle x_i x_k \rangle = \beta_{ik}^{-1} \tag{119,9}$$

(средние значения $\langle x_i x_k \rangle$ должны быть равны своим известным значениям (111,9)). Для времен же $t<0$ корреляционные функции определяются затем непосредственно по их свойствам симметрии.

§ 120. Симметрия кинетических коэффициентов

Вернемся снова к макроскопическим уравнениям (119,6), описывающим релаксацию слабо неравновесной системы[1]):

$$\dot{x}_i = -\lambda_{ik}x_k. \tag{120,1}$$

---

[1]) В конкретных применениях встречаются случаи, когда полное равновесие, о приближении к которому идет речь, зависит от каких-либо внешних параметров (например, объема, внешнего поля и т. п.), которые сами медленно меняются со временем; вместе с ними меняются и равновесные (средние) значения рассматриваемых величин. Если это изменение достаточно медленно, то можно по-прежнему пользоваться всеми излагаемыми соотношениями, с той лишь разницей, что средние значения $\bar{x}_i$ нельзя условиться считать равными все время нулю; обозначая их посредством $x_i^{(0)}$, надо будет писать вместо (120,1)

$$\dot{x}_i = -\lambda_{ik}(x_k - x_k^{(0)}). \tag{120,1a}$$

Эти уравнения обладают глубокой внутренней симметрией, которая, однако, становится явной, лишь если их правые части выразить не через сами макроскопические величины x_i (скорости изменения которых стоят в левых частях уравнений), а через «термодинамически сопряженные» с ними величины

$$X_i = -\frac{\partial S}{\partial x_i}, \tag{120,2}$$

которые были уже введены в § 111. В состоянии равновесия энтропия системы максимальна, так что все $X_i = 0$. При отличных же от нуля, но сравнительно малых $x_1, x_2, \ldots$ (т. е. в слабо неравновесных состояниях системы) величины X_i могут быть выражены в виде линейных функций

$$X_i = \beta_{ik} x_k. \tag{120,3}$$

Постоянные коэффициенты β_{ik} представляют собой первые производные от X_i, т. е. вторые производные от S; поэтому

$$\beta_{ik} = \beta_{ki}. \tag{120,4}$$

Если выразить из (120,3) величины x_i через величины X_i и подставить их в (120,1), то мы получим релаксационные уравнения в виде

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik} X_k, \tag{120,5}$$

где

$$\gamma_{ik} = \lambda_{il} \beta_{lk}^{-1} \tag{120,6}$$

— новые постоянные; их называют *кинетическими коэффициентами*. Докажем теперь *принцип симметрии кинетических коэффициентов* или *принцип Онсагера* (*L. Onsager*, 1931), согласно которому

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki}. \tag{120,7}$$

Доказательство основано на указанном в предыдущем параграфе обстоятельстве, что таким же уравнениям (120,1) или (120,5) удовлетворяют величины, характеризующие флуктуации в равновесной системе. Именно, вводим средние значения $\xi_i(t)$ флуктуирующих величин x_i и средние значения $\Xi_i(t)$ величин X_i в момент времени t при заданных значениях всех $x_1, x_2, \ldots$ в момент $t = 0$; тогда

$$\dot{\xi}_i = -\gamma_{ik} \Xi_k \qquad (t > 0). \tag{120,8}$$

Воспользуемся теперь симметрией флуктуаций (в равновесной системе) по отношению к обращению времени; она выражается соотношением (119,3), которое можно записать в виде

$$\langle x_i(t)\, x_k(0) \rangle = \langle x_i(0)\, x_k(t) \rangle, \tag{120,9}$$

или, с помощью величин $\xi_i(t)$,

$$\langle \xi_i(t)\, x_k \rangle = \langle x_i \xi_k(t) \rangle, \tag{120,10}$$

где усреднение производится по вероятностям различных значений всех x_i в момент $t=0$. Продифференцируем это равенство по t и подставим производные $\dot{\xi}_i$ из (120,8):

$$\gamma_{il} \langle \Xi_l(t)\, x_k \rangle = \gamma_{kl} \langle x_i\, \Xi_l(t) \rangle.$$

При $t=0$ величины Ξ_l совпадают, очевидно, с $X_l(0)$; поэтому, положив в написанном равенстве $t=0$, получим

$$\gamma_{il} \langle X_l x_k \rangle = \gamma_{kl} \langle X_l x_i \rangle,$$

где оба множителя в усредняемых произведениях берутся в одинаковый момент времени. Но, согласно (111,8), такие средние значения $\langle X_l x_k \rangle = \delta_{lk}$, и мы приходим к требуемому результату (120,7)[1]).

По поводу этого результата, однако, должны быть сделаны следующие две оговорки. Его доказательство существенно использует симметрию уравнений механики во времени. Формулировка последней, однако, несколько меняется в случае флуктуаций в равномерно вращающемся теле и в случае тел, находящихся во внешнем магнитном поле. Именно, в этих случаях симметрия по отношению к изменению знака времени имеет место лишь при условии одновременного изменения знака соответственно угловой скорости вращения $\mathbf{\Omega}$ или магнитного поля $\mathbf{H}$. Поэтому для кинетических коэффициентов, которые в этих случаях зависят от $\mathbf{\Omega}$ или $\mathbf{H}$ как от параметров, будут иметь место соотношения

$$\gamma_{ik}(\mathbf{\Omega}) = \gamma_{ki}(-\mathbf{\Omega}), \quad \gamma_{ik}(\mathbf{H}) = \gamma_{ki}(-\mathbf{H}). \tag{120,11}$$

Кроме того, при выводе подразумевалось, что сами величины x_i и x_k остаются неизменными при обращении времени. Соотношение (120,9), а потому и результат (120,7) остаются справедливыми и в случае, когда обе величины меняют знак при обращении времени (обе пропорциональны скоростям каких-либо макроскопических движений). Если же одна из величин x_i, x_k меняет знак, а другая остается неизменной, то при выводе надо исходить из (119,4) вместо (119,3), и принцип симметрии кинетических коэффициентов формулируется как

$$\gamma_{ik} = -\gamma_{ki}. \tag{120,12}$$

[1]) Предостережем против использования в этой связи вместо (120,9) соотношения (119,2), согласно которому $\langle x_i(0)\, x_k(t) \rangle = \langle x_i(-t)\, x_k(0) \rangle$. Может показаться, что дифференцируя это равенство по t и положив затем $t=0$, можно (с использованием (120,9)) получить $\langle \dot{x}_i x_k \rangle = 0$. В действительности, однако, в рассматриваемом приближении функции $\varphi_{ik}(t)$ (как и $\varphi(t)$ в § 118) имеют в точке $t=0$ две различные производные: для $t \to +0$ и для $t \to -0$.

Вполне аналогичные результаты справедливы и для кинетических коэффициентов ζ_{ik}, фигурирующих в релаксационных уравнениях, представленных в виде, «термодинамически взаимном» по отношению к уравнениям (120,5):

$$\dot{X}_i = -\zeta_{ik} x_k, \quad \zeta_{ik} = \beta_{il}\lambda_{lk}. \tag{120,13}$$

Коэффициенты ζ_{ik} обладают такими же свойствами симметрии, как и γ_{ik}. В этом можно убедиться путем аналогичного вывода, но это же очевидно заранее ввиду взаимного характера соответствия между величинами x_i и X_i (см. примечание на стр. 367).

Если все величины $x_1, \ldots, x_n$ ведут себя одинаково по отношению к обращению времени (так что матрица величин γ_{ik} целиком симметрична), то скорости $\dot{x}_i$ могут быть представлены в виде производных

$$\dot{x}_i = -\frac{\partial f}{\partial X_i}, \quad f = \frac{1}{2}\gamma_{ik} X_i X_k \tag{120,14}$$

от квадратичной функции величин X_i, построенной на коэффициентах γ_{ik}.

Важность функции f связана с тем, что ею определяется скорость изменения энтропии системы S. Действительно, имеем

$$\dot{S} = \frac{\partial S}{\partial x_i}\dot{x}_i = -X_i\dot{x}_i = X_i \frac{\partial f}{\partial X_i},$$

а поскольку f—квадратичная функция от X_i, то по теореме Эйлера получаем

$$\dot{S} = 2f. \tag{120,15}$$

По мере приближения к равновесию энтропия возрастает, стремясь к максимуму. Поэтому квадратичная форма f должна быть существенно положительной; этим накладываются определенные условия на коэффициенты γ_{ik}. Функция f может быть выражена и через величины x_i; тогда ее производные дают скорости $\dot{X}_i$:

$$\dot{X}_i = -\frac{\partial f}{\partial x_i}, \quad f = \frac{1}{2}\zeta_{ik} x_i x_k. \tag{120,16}$$

При этом, разумеется, по-прежнему $\dot{S} = -x_i\dot{X}_i = 2f$.

Для системы, состоящей из тела во внешней среде, можно преобразовать формулу (120,15), воспользовавшись тем, что изменение энтропии замкнутой системы при отклонении от равновесия равно $-R_{\min}/T_0$, где $R_{\min}$—минимальная работа, необходимая для перевода системы из равновесного состояния в данное (см. (20,8))[1]. Полагая также $R_{\min}=\Delta E-T_0\,\Delta S+P_0\,\Delta V$ (где E, S, V относятся к телу, а T_0, P_0—температура и давление среды), получим

$$\dot{E}-T_0\dot{S}+P_0\dot{V}=-2fT_0. \qquad (120,17)$$

В частности, если отклонение от равновесия происходит при постоянных (равных T_0 и P_0) температуре и давлении, то

$$\dot{\Phi}=-2fT, \qquad (120,18)$$

а при постоянных температуре и объеме

$$\dot{F}=-2fT. \qquad (120,19)$$

§ 121. Диссипативная функция

Макроскопическое движение тел, погруженных во внешнюю среду, сопровождается, вообще говоря, необратимыми процессами трения, приводящими в конце концов к прекращению движения. Кинетическая энергия тел при этом переходит в тепло, или, как говорят, *диссипирует*.

Чисто механическое рассмотрение такого движения, очевидно, невозможно; поскольку энергия макроскопического движения переходит в энергию теплового движения молекул тела и среды, то такое рассмотрение требовало бы составления уравнений движения для всех этих частиц. Поэтому вопрос о возможности составления таких уравнений движения в среде, которые бы содержали лишь макроскопические координаты тел, относится к области статистики.

Эта задача, однако, не может быть решена в общем виде. Поскольку внутреннее движение атомов тела зависит не только от движения тела в данный момент времени, но и от предыдущей истории этого движения, в уравнения движения будут, вообще говоря, входить не только макроскопические координаты тел Q_1, Q_2, ..., Q_s и их первые и вторые производные по времени, но и все производные высших порядков (точнее—функции $Q_i(t)$ войдут под действием некоторого интегрального оператора). Функции Лагранжа для макроскопического движения системы при этом, конечно, не существует, и уравнения движения в различных случаях будут иметь совершенно различный характер.

Форма уравнений движения может быть установлена в общем виде для случая, когда можно считать, что заданием координат

---

[1]) Благодаря этому соотношению между изменением энтропии и $R_{\min}$ определение величин X_i можно написать также и в виде

$$X_i=\frac{1}{T_0}\frac{\partial R_{\min}}{\partial x_i}, \qquad (120,2a)$$

который иногда удобнее, чем определение (120,2) (ср. (22,7)).