если только период изменения силы $f(t)$ велик по сравнению со временем установления неполного равновесия (отвечающего каждому заданному значению x). Если $f(t)$ — периодическая (с частотой ω) функция времени, то с той же частотой будет меняться и макроскопическое значение $x(t)$. Подставив в уравнение (124,16) $f(t)$ и $x(t)$ в виде (123,8—9) и отделив в нем члены, содержащие $\exp(-i\omega t)$ и $\exp i\omega t$, получим

$$-i\omega\alpha(\omega) f_0 = -\lambda\alpha(\omega) f_0 + \frac{\lambda}{\beta T} f_0,$$

откуда

$$\alpha(\omega) = \frac{\lambda}{\beta T(\lambda - i\omega)}. \tag{124,17}$$

Согласно ФДТ (124,9) находим теперь

$$(x^2)_\omega = \frac{2\lambda}{\beta(\lambda^2+\omega^2)} \frac{\hbar\omega}{2T} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}. \tag{124,18}$$

Этот результат обобщает формулу (122,9), относящуюся к флуктуациям классической величины. Выражение (124,18) отличается от (122,9) множителем

$$\frac{\hbar\omega}{2T} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}, \tag{124,19}$$

обращающимся в единицу в классическом пределе, когда $\hbar\omega \ll T$.

Уравнение (124,16) можно рассматривать и в другом аспекте: не как макроскопическое уравнение движения далекой от равновесия системы (находящейся под внешним воздействием), а как уравнение для флуктуаций величины $x(t)$ в равновесной замкнутой системе, происходящих под влиянием случайной силы f. В такой интерпретации оно отвечает уравнению (118,9), так что оба определения случайной силы отличаются лишь множителем: $y = \lambda f/T\beta$. Для спектральной плотности $(y^2)_\omega$ найдем, подставив (124,17) в (124,12):

$$(y^2)_\omega = \frac{2\lambda}{\beta} \frac{\hbar\omega}{2T} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}, \tag{124,20}$$

что отличается от прежнего выражения (122,10) тем же множителем (124,19).

§ 125. Флуктуационно-диссипационная теорема для нескольких величин

ФДТ легко может быть обобщена на случай, когда рассматриваются одновременно несколько флуктуирующих величин x_i.

Обобщенные восприимчивости определяются в таком случае по отклику системы на возмущение вида

$$\hat{V} = -\hat{x}_i f_i(t) \tag{125,1}$$

и представляют собой коэффициенты в линейной связи между фурье-компонентами средних значений $\bar{x}_i(t)$ и обобщенных сил $f_i(t)$:

$$\bar{x}_{i\omega} = \alpha_{ik}(\omega) f_{k\omega}. \qquad (125{,}2)$$

Изменение энергии системы выражается через внешнее возмущение согласно соотношению

$$\dot{E} = -\dot{f}_i \bar{x}_i. \qquad (125{,}3)$$

Эта формула, как и (123,10), обычно служит в конкретных применениях теории для установления фактического соответствия между величинами x_i и f_i.

Спектральные плотности флуктуаций вводятся по средним значениям симметризованных операторных произведений:

$$\frac{1}{2}\langle \hat{x}_{i\omega}\hat{x}_{k\omega'} + \hat{x}_{k\omega'}\hat{x}_{i\omega}\rangle = 2\pi\,(x_i x_k)_\omega\, \delta(\omega+\omega'), \qquad (125{,}4)$$

обобщающих выражение (122,8). Вычисление этого среднего как диагонального (nn) матричного элемента, аналогичное выводу (124,3), приводит к результату

$$(x_i x_k)_\omega = \pi \sum_m \left\{(x_i)_{nm}(x_k)_{mn}\,\delta(\omega+\omega_{nm}) + (x_k)_{nm}(x_i)_{mn}\,\delta(\omega+\omega_{mn})\right\}. \qquad (125{,}5)$$

Пусть на систему действует периодическое возмущение, в котором

$$f_i(t) = \frac{1}{2}\left(f_{0i}e^{-i\omega t} + f_{0i}^* e^{i\omega t}\right). \qquad (125{,}6)$$

Отклик системы на это возмущение:

$$\bar{x}_i(t) = \frac{1}{2}\left[\alpha_{ik}(\omega) f_{0k} e^{-i\omega t} + \alpha_{ik}^*(\omega) f_{0k}^* e^{i\omega t}\right]. \qquad (125{,}7)$$

Подставив (125,6—7) в (125,3) и усреднив по периоду возмущения, получим вместо (123,11) следующее выражение для диссипации энергии:

$$Q = \frac{i\omega}{4}\left(\alpha_{ik}^* - \alpha_{ki}\right) f_{0i} f_{0k}^*. \qquad (125{,}8)$$

С другой стороны, вычисление, аналогичное выводу (124,7), дает

$$Q = \frac{\pi}{2\hbar}\,\omega \sum_m f_{0i} f_{0k}^* \left[(x_i)_{mn}(x_k)_{nm}\,\delta(\omega+\omega_{nm}) - (x_i)_{nm}(x_k)_{mn}\,\delta(\omega+\omega_{mn})\right],$$

а сравнив с (125,8), получим

$$\alpha_{ik}^* - \alpha_{ki} = -\frac{2\pi i}{\hbar}\sum_m \left[(x_i)_{mn}(x_k)_{nm}\,\delta(\omega+\omega_{nm}) - (x_i)_{nm}(x_k)_{mn}\,\delta(\omega+\omega_{mn})\right]. \qquad (125{,}9)$$

Наконец усреднив (125,5) и (125,9) по распределению Гиббса, как это было сделано в предыдущем параграфе, найдем следующую формулу, обобщающую флуктуационно-диссипационную теорему (124,9):

$$(x_i x_k)_\omega = \frac{1}{2} i\hbar (\alpha^*_{ki} - \alpha_{ik}) \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}. \qquad (125,10)$$

Аналогично формулам (124,11—12) можно выразить и формулу (125,10) через фиктивные случайные силы, действие которых дало бы результат, эквивалентный самопроизвольным флуктуациям величин x_i. Для этого пишем

$$x_{i\omega} = \alpha_{ik} f_{k\omega}, \quad f_{i\omega} = \alpha^{-1}_{ik} x_{k\omega} \qquad (125,11)$$

и далее

$$(f_i f_k)_\omega = \alpha^{-1}_{il} \alpha^{-1*}_{km} (x_l x_m)_\omega.$$

Подставив сюда (125,10), получим

$$(f_i f_k)_\omega = \frac{i\hbar}{2} (\alpha^{-1}_{ik} - \alpha^{-1*}_{ki}) \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}. \qquad (125,12)$$

Полученные результаты позволяют сделать определенные заключения о свойствах симметрии обобщенных восприимчивостей $\alpha_{ik}(\omega)$ (*H. B. Callen, M. L. Barrash, J. L. Jackson, R. F. Green*, 1952). Предположим сначала, что величины x_i, x_k инвариантны относительно обращения времени; тогда их операторы $\hat{x}_i$, $\hat{x}_k$ вещественны. Кроме того, будем считать, что тело не обладает магнитной структурой (см. ниже примечание, стр. 436) и не находится во внешнем магнитном поле; тогда вещественны и волновые функции его стационарных состояний[1]). Поэтому будут вещественны также и матричные элементы величин x, а учитывая эрмитовость матриц x_{nm}, имеем: $x_{nm} = x^*_{mn} = x_{mn}$. Тогда правая, а потому и левая стороны равенства (125,9) симметричны по индексам i, k. Таким образом, $\alpha^*_{ik} - \alpha_{ki} = \alpha^*_{ki} - \alpha_{ik}$ или $\alpha_{ik} + \alpha^*_{ik} = \alpha_{ki} + \alpha^*_{ki}$, т. е. мы приходим к выводу о симметричности вещественной части α_{ik}.

Но вещественная (α'_{ik}) и мнимая (α''_{ik}) части каждой из величин α_{ik} связаны друг с другом линейными интегральными соотношениями—формулами Крамерса—Кронига. Поэтому из симметричности α'_{ik} следует симметричность также и α''_{ik}, а потому

---

[1]) Точные уровни энергии системы взаимодействующих частиц могут быть вырождены только по направлениям полного момента системы. Этот источник вырождения можно исключить, предполагая тело заключенным в сосуд с неподвижными стенками. После этого уровни энергии тела будут невырожденными, а потому соответствующие им точные волновые функции могут быть выбраны вещественными.

и целиком α_{ik}. Таким образом, приходим к окончательному результату:

$$\alpha_{ik}(\omega) = \alpha_{ki}(\omega). \tag{125,13}$$

Вид этих соотношений несколько меняется, если тело находится во внешнем магнитном поле **H**. Волновые функции системы в магнитном поле не вещественны, а обладают свойством $\psi^*(\mathbf{H}) = \psi(-\mathbf{H})$. Соответственно для матричных элементов величин x имеем

$$x_{nm}(\mathbf{H}) = x_{mn}(-\mathbf{H}),$$

и выражение в правой части (125,9) не меняется при перестановке индексов i, k лишь при условии одновременного изменения знака **H**. Поэтому мы приходим к соотношению

$$\alpha_{ik}^*(\mathbf{H}) - \alpha_{ki}(\mathbf{H}) = \alpha_{ki}^*(-\mathbf{H}) - \alpha_{ik}(-\mathbf{H}).$$

Еще одно соотношение дает формула Крамерса — Кронига (123,14), в силу которой имеет место связь вида $\alpha_{ki} = i\hat{J}(\alpha_{ki})$, где $\hat{J}$ — вещественный линейный оператор. Сложив это равенство с эрмитово-сопряженным равенством $\alpha_{ik}^* = -i\hat{J}(\alpha_{ik}^*)$, получим

$$\alpha_{ik}^* + \alpha_{ki} = -i\hat{J}(\alpha_{ik}^* - \alpha_{ki})$$

(все α_{ik} берутся здесь, разумеется, при одном и том же значении **H**). Отсюда видно, что если разность $\alpha_{ik}^* - \alpha_{ki}$ обладает каким-либо свойством симметрии, то тем же свойством обладает и сумма $\alpha_{ik}^* + \alpha_{ki}$, а потому и сами величины α_{ik}. Таким образом,

$$\alpha_{ik}(\omega;\ \mathbf{H}) = \alpha_{ki}(\omega;\ -\mathbf{H}). \tag{125,14}$$

Пусть, наконец, среди величин x есть такие, которые меняют знак при обращении времени. Оператор такой величины чисто мнимый, и потому $x_{nm} = x_{mn}^* = -x_{mn}$. Если обе величины x_i, x_k относятся к такому роду, то весь вывод и результат (125,13) остаются неизменными. Если же одна из двух величин меняет знак при обращении времени, то при перестановке индексов i, k правая сторона равенства (125,9) меняет знак. Соответственно вместо (125,13) получим

$$\alpha_{ik}(\omega) = -\alpha_{ki}(\omega), \tag{125,15}$$

или для тела в магнитном поле

$$\alpha_{ik}(\omega;\ \mathbf{H}) = -\alpha_{ki}(\omega;\ -\mathbf{H}). \tag{125,16}$$

Все эти соотношения можно, разумеется, получить и из формулы (125,10) как следствие временной симметрии флуктуаций. Так, если две величины x_i и x_k ведут себя одинаково по отношению к обращению времени, то в силу указанной симметрии величина $(x_i x_k)_\omega$ вещественна и симметрична по индексам i, k (см. § 122). Тогда и правая часть формулы (125,10) должна быть симметрична по тем же индексам, и мы снова приходим к результату (125,13). Такой вывод свойств симметрии обобщенных восприимчивостей аналогичен выводу принципа симметрии кинетических коэффициентов в § 120; мы увидим ниже, что формулы (125,13—16) можно рассматривать как обобщение этого принципа.

Связь обобщенных восприимчивостей с кинетическими коэффициентами выясняется путем сопоставлений ФТД с теорией квазистационарных флуктуаций нескольких величин. Выпишем соответствующие формулы, не повторяя заново всех рассуждений, подобных произведенным в конце предыдущего параграфа для случая одной величины.

Статические значения восприимчивостей связаны с коэффициентами разложения энтропии β_{ik} равенствами

$$T\alpha_{ik}(0) = \beta_{ik}^{-1}.$$

Поэтому смещение состояния равновесия при воздействии на систему статических сил f_k определяется значениями

$$\bar{x}_i = \alpha_{ik}(0) f_k = \beta_{ik}^{-1} f_k / T, \qquad \bar{X}_i = \beta_{ik}\bar{x}_k = f_i/T.$$

Макроскопические уравнения движения неравновесной системы, находящейся под действием квазистатических сил $f_k(t)$, можно представить в виде

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik}\left(X_k - \frac{f_k}{T}\right), \tag{125,17}$$

отличающемся от (120,5) заменой X_k на $X_k - f_k/T$.

Подставив в (125,17) $x_i(t)$ и $f_i(t)$ в виде периодических функций (125,6—7) (причем X_k записываются в виде линейных комбинаций $X_k = \beta_{kl}x_l$), получим

$$-i\omega\alpha_{im} f_{0m} = -\gamma_{ik}\beta_{kl}\alpha_{lm} f_{0m} + \frac{1}{T}\gamma_{im} f_{0m},$$

откуда ввиду произвольности f_{0m} следуют соотношения между коэффициентами

$$-i\omega\alpha_{im} + \gamma_{ik}\beta_{kl}\alpha_{lm} = \frac{1}{T}\gamma_{im},$$

или

$$\alpha_{ik} = \frac{1}{T}(\beta_{ik} - i\omega\gamma_{ik}^{-1})^{-1}. \tag{125,18}$$

Этим и устанавливается искомая связь между α_{ik} и кинетическими коэффициентами γ_{ik}.

Величины β_{ik} по определению симметричны по своим индексам (как производные $-\partial^2 S/\partial x_i \partial x_k$). Поэтому из симметрии α_{ik}

следует такая же симметрия γ_{ik}, т. е. обычный принцип симметрии кинетических коэффициентов.

Рассматривая f_k в уравнениях (125,17) как случайные силы, получим для них (путем подстановки (125,18) в (125,12))

$$(f_i f_k)_\omega = \frac{1}{2}\hbar\omega T(\gamma_{ik}^{-1}+\gamma_{ki}^{-1})\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}.$$

Если же определить случайные силы y_i так, как это сделано в (122,20), то $y_i = \gamma_{ik}f_k/T$; для их спектрального распределения имеем

$$(y_i y_k)_\omega = (\gamma_{ik}+\gamma_{ki})\frac{\hbar\omega}{2T}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}. \qquad (125,19)$$

Это выражение отличается от (122,21) тем же множителем (124,19), обращающимся в единицу в классическом пределе.

§ 126. Операторное выражение обобщенной восприимчивости

Флуктуационно-диссипационную теорему можно рассматривать также и в обратном аспекте, прочтя равенство (124,9) справа налево и записав $(x^2)_\omega$ в явном виде как фурье-компоненту корреляционной функции:

$$\alpha''(\omega) = \frac{1}{2\hbar}\operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2T}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t}\langle\hat{x}(0)\hat{x}(t)+\hat{x}(t)\hat{x}(0)\rangle\,dt. \qquad (126,1)$$

В таком виде эта формула дает принципиальную возможность вычисления функции $\alpha''(\omega)$ по микроскопическим свойствам системы. Недостаток ее состоит, однако, в том, что ею прямо определяется лишь мнимая часть, а не вся функция $\alpha(\omega)$. Можно получить аналогичную формулу, лишенную этого недостатка. Для этого произведем прямое квантовомеханическое вычисление среднего значения $\bar{x}$ в возмущенной системе (с оператором возмущения (124,5))[1].

Пусть $\Psi_n^{(0)}$ — волновые функции невозмущенной системы. Следуя общему методу (см. III, § 40), ищем волновые функции возмущенной системы в первом приближении в виде

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \sum_m a_{mn}\Psi_m^{(0)}, \qquad (126,2)$$

где коэффициенты a_{mn} удовлетворяют уравнениям

$$i\hbar\frac{da_{mn}}{dt} = V_{mn}e^{i\omega_{mn}t} = -\frac{1}{2}x_{mn}e^{i\omega_{mn}t}(f_0e^{-i\omega t}+f_0^*e^{i\omega t}).$$

[1]) Такой путь прямее, чем использование соотношений Крамерса — Кронига для определения $\alpha'(\omega)$ (а затем и всей $\alpha(\omega)$) по $\alpha''(\omega)$.