

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

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

Это выражение отличается от (122,21) тем же множителем (124,19), обращаемым 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:

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

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

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

где коэффициенты a_{mn} удовлетворяют уравнениям

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

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

При решении этого уравнения следует считать, что возмущение «адиабатически» включается к моменту времени t от времени $t = -\infty$ (ср. III, § 43); это значит, что в множителях $e^{\pm i\omega t}$ надо заменить $\omega \rightarrow \omega \mp i0$ (где символ $i0$ означает $i\delta$ при $\delta \rightarrow +0$). Тогда

$$a_{mn} = \frac{1}{2\hbar} x_{mn} e^{i\omega_{mn}t} \left[\frac{f_0 e^{-i\omega t}}{\omega_{mn} - \omega - i0} + \frac{f_0^* e^{i\omega t}}{\omega_{mn} + \omega - i0} \right]. \quad (126,3)$$

С помощью полученной таким образом функции Ψ_n вычисляем среднее значение величины \bar{x} как соответствующий диагональный матричный элемент оператора \hat{x} . В том же приближении имеем

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \int \Psi_n^* \hat{x} \Psi_n dq = \sum_m (a_{mn} x_{nm} e^{i\omega_{nm}t} + a_{mn}^* x_{mn} e^{i\omega_{mn}t}) = \\ &= \frac{1}{2\hbar} \sum_m x_{mn} x_{nm} \left[\frac{1}{\omega_{mn} - \omega - i0} + \frac{1}{\omega_{mn} + \omega + i0} \right] f_0 e^{-i\omega t} + \text{к. с.} \end{aligned}$$

Сравнив этот результат с определением (123,9), найдем,

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_m |x_{mn}|^2 \left[\frac{1}{\omega_{mn} - \omega - i0} + \frac{1}{\omega_{mn} + \omega + i0} \right]. \quad (126,4)$$

Вещественная и мнимая части в этом выражении разделяются с помощью формулы

$$\frac{1}{x \pm i0} = P \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x) \quad (126,5)$$

(см. III, (43,10)). Для $\alpha''(\omega)$ мы вернемся, разумеется, к прежнему результату (124,8).

Легко видеть, что выражение (126,4) представляет собой фурье-образ функции

$$\alpha(t) = \begin{cases} \frac{i}{\hbar} \langle \hat{x}(t) \hat{x}(0) - \hat{x}(0) \hat{x}(t) \rangle, & t > 0, \\ 0, & t < 0 \end{cases} \quad (126,6)$$

(как и в случае корреляционной функции, это среднее значение зависит, конечно, только от разности моментов времени, в которые берутся два оператора $\hat{x}(t)$). Действительно, вычисляя функцию (126,6) как диагональный матричный элемент по отношению к n -му стационарному состоянию системы (невозмущенной), имеем при $t > 0$

$$\begin{aligned} \alpha(t) &= \frac{i}{\hbar} \sum_m [x_{nm}(t) x_{mn}(0) - x_{nm}(0) x_{mn}(t)] = \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_m |x_{nm}|^2 [e^{i\omega_{nm}t} - e^{i\omega_{mn}t}], \end{aligned}$$

где переход к не зависящим от времени матричным элементам произведен по обычному правилу:

$$x_{nm}(t) = x_{nm} e^{i\omega_{nm}t}.$$

Поскольку функция $\alpha(t)$ отлична от нуля только при $t > 0$, ее фурье-образ вычисляется по формуле¹⁾

$$\int_0^{\infty} e^{i\omega t} dt = \frac{i}{\omega + i0} \quad (126,7)$$

и совпадает с (126,4).

Таким образом, приходим окончательно к следующему результату:

$$\alpha(\omega) = \frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \langle \hat{x}(t) \hat{x}(0) - \hat{x}(0) \hat{x}(t) \rangle dt \quad (126,8)$$

(R. Kubo, 1956). Будучи справедливой при усреднении по всякому заданному стационарному состоянию системы, эта формула остается тем самым без изменений и после усреднения по распределению Гиббса.

Для обобщенных восприимчивостей $\alpha_{ik}(\omega)$, определяющих отклик системы на возмущение, затрагивающее несколько величин x_i , аналогичная формула гласит:

$$\alpha_{ik}(\omega) = \frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \langle x_i(t) x_k(0) - x_k(0) x_i(t) \rangle dt. \quad (126,9)$$

Задача

Определить асимптотическое поведение $\alpha(\omega)$ при $\omega \rightarrow \infty$ (полагая, что $\alpha(\infty) = 0$).

Решение. При $\omega \rightarrow \infty$ в (126,8) существенны малые значения t . Полагая $\hat{x}(t) \approx \hat{x}(0) + t\dot{\hat{x}}(0)$, находим

$$\alpha(\omega) \approx \frac{i}{\hbar} \langle \hat{x}\hat{x} - \hat{x}\dot{\hat{x}} \rangle \int_0^{\infty} t e^{i\omega t} dt$$

(одинаковый аргумент $t=0$ в операторах опускаем). Интеграл вычисляется дифференцированием (126,7) по ω и дает

$$\alpha(\omega) \approx -\frac{i}{\hbar\omega^2} \langle \hat{x}\hat{x} - \hat{x}\dot{\hat{x}} \rangle; \quad (1)$$

¹⁾ Интеграл вычисляется путем наклона пути интегрирования (в плоскости комплексного t) вверх или вниз в зависимости от знака ω , т. е. заменой $t \rightarrow t(1 + i\delta \operatorname{sign} \omega)$, после чего полагаем $\delta \rightarrow +0$.

эта формула справедлива, если стоящее в ней среднее значение коммутатора отлично от нуля.

Будучи четной функцией ω , выражение (1) вещественно, так что является асимптотикой функции $\alpha'(\omega)$. С другой стороны, из (123,15) имеем при $\omega \rightarrow \infty$

$$\alpha'(\omega) \approx -\frac{2}{\pi\omega^2} \int_0^{\infty} \xi \alpha''(\xi) d\xi$$

(здесь учтена нечетность функции $\alpha''(\xi)$). Сравнив это выражение с (1), найдем следующее «правило сумм» для $\alpha''(\omega)$:

$$\int_0^{\infty} \omega \alpha''(\omega) d\omega = \frac{i\pi}{2\hbar} \langle \hat{x}\hat{x} - \hat{x}\hat{x} \rangle. \quad (2)$$

§ 127. Флуктуации изгиба длинных молекул

В обычных молекулах сильное взаимодействие атомов сводит внутримолекулярное тепловое движение лишь к малым колебаниям атомов около их положений равновесия, практически не меняющим форму молекулы. Совсем иной характер имеет поведение молекул, представляющих собой очень длинные цепи атомов (например, длинные полимерные углеводородные цепи). Большая длина молекулы, а также сравнительная слабость сил, стремящихся удержать равновесную прямолинейную форму молекулы, приводит к тому, что флуктуационные изгибы молекулы могут стать весьма значительными, вплоть до скручивания молекулы. Большая длина молекулы позволяет рассматривать ее как своеобразную макроскопическую линейную систему, и для вычисления средних значений величин, характеризующих ее изгиб, можно применить статистические методы (С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель, 1939)¹⁾.

Будем рассматривать молекулы, имеющие вдоль своей длины однородное строение. Интересуясь лишь их формой, мы можем рассматривать такую молекулу как однородную сплошную нить. Форма этой нити определяется заданием в каждой ее точке вектора кривизны ρ , направленного вдоль главной нормали к кривой и по величине равного ее обратному радиусу кривизны.

Испытываемые молекулой изгибы являются, вообще говоря, слабыми в том смысле, что ее кривизна в каждой точке мала (ввиду большой длины молекулы это, разумеется, отнюдь не исключает того, что относительные смещения ее удаленных точек

¹⁾ В излагаемой теории молекула рассматривается как изолированная система, без учета ее взаимодействия с окружающими молекулами. Между тем в конденсированном веществе последнее может, разумеется, существенно влиять на форму молекул. Хотя применимость получающихся результатов к реальным веществам поэтому весьма ограничена, их вывод представляет заметный методический интерес.