ГЛАВА IV

МЕТОДЫ ВРЕМЕННЫ́Х КОРРЕЛЯТИВНЫХ ФУНКЦИЙ И ТЕОРИЯ ОНЗАГЕРА

§ 36. Реакция системы на внешнее динамическое возмущение. Классический расчет

До сих пор мы обсуждали только один метод подхода к решению кинетических проблем — метод кинетического уравнения. Сложность основного кинетического уравнения приводит к необходимости для фактического решения кинетических задач переходить к уравнению Больцмана для одночастичной функции распределения.

Уравнение Больцмана, как мы видели на приведенных примерах, а также, как это будет особенно ясно в главе, посвященной теории твердого тела, является мощным методом исследования неравновесных процессов. Однако оно позволяет получать конкретные результаты только для ограниченного класса систем.

В последние годы интенсивно развивается другой метод подхода к решению кинетических проблем.

В работах этого направления физическую кинетику удалось построить по такой же схеме, что и статистическую физику.

Рассмотрим некоторую макроскопическую систему, находящуюся в состоянии статистического равновесия. Равновесные свойства этой системы описываются равновесной матрицей плотности или, в классическом приближении, распределением Гиббса. Предположим теперь, что в момент времени $t \to -\infty$ включается некоторое малое возмущение.

В принципе существуют два различных класса возмущений. Первый из них связан с наложением на систему внешнего поля сил, например, электрического или магнитного полей, зависящих от времени. Такие возмущения мы будем именовать динамическими. При наложении динамического возмущения полный гамильтониан можно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t),$$

где $\hat{H}'(t)$ описывает часть гамильтониана, связанную с действием внешней силы. Таким образом, динамические возмущения являются по своей природе микроскопическими. Они изменяют гамильтониан каждой частицы, входящей в систему.

Возмущения второго класса, часто именуемые термическими возмущениями, имеют по своей природе макроскопический характер и имеют смысл только по отношению к системе как целому или ее макроскопической части. Например, при установлении теплового или диффузионного контакта между телами, соответственно с разной температурой или имеющими различный состав, состояния каждого из тел подвергаются возмущению. Однако такое возмущение нельзя связать с изменением гамильтониана отдельных частиц.

Мы последовательно разберем действие динамических и термических возмущений на равновесную макроскопическую систему. При этом вначале мы ограничимся квазиклассическим приближением, а затем проведем квантовый расчет.

Оказалось, что все кинетические коэффициенты, а следовательно, и потоки могут быть выражены через одну и ту же величину — временну́ю коррелятивную функцию. Таким образом, временна́я коррелятивная функция играет в физической кинетике ту же роль, какую в статистической физике играет функция состояний.

Итак, рассмотрим некоторую классическую квазизамкнутую систему, характеризующуюся функцией распределения Гиббса

$$\rho_0 = \frac{1}{Z} e^{-\beta H_0} \tag{36,1}$$

в состоянии равновесия.

Возмущенная функция Гамильтона представится в виде

$$H = H_0 + H'(t),$$

где $H'(t) \ll H_0$. Для упрощения выкладок мы положим

$$H' = -A[p(t),\ q(t)] \cdot \delta(t).$$

Это означает, что в момент времени $t = 0$ на систему действует некоторый импульс, тогда как при $t < 0$ и $t > 0$ система не подвергается никаким внешним воздействиям. Найдем изменения, вызываемые в системе приложенным малым динамическим возмущением.

Изменение функции распределения во времени дается общей формулой (15,2)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H;\ \rho\}. \tag{36,2}$$

Полагая, что возмущенную функцию распределения можно представить в виде

$$\rho = \rho_0 + \rho', \tag{36,3}$$

где ρ' — малая добавка, вызванная возмущением $(\rho' \ll \rho_0)$, находим

$$\frac{\partial \rho'}{\partial t} = \{H';\ \rho_0\} + \{H_0;\ \rho'\} = -\{A(p,\ q)\cdot\delta(t);\ \rho_0\} + \{H_0;\ \rho'\} \tag{36,4}$$

или

$$\frac{d\rho'}{dt} = -\{A(p,\ \dot{q});\ \rho_0\}\,\delta(t).$$

Интегрируя по времени, получаем

$$\rho' = \rho'(-\infty) - \{A(0);\ \rho_0\} = -\{A(0);\ \rho_0\}, \tag{36,5}$$

где $A(0)$ означает выражение $A[p(t),\ q(t)]$, в котором для координат и импульсов частиц берутся их значения в момент $t = 0$.

По определению скобки Пуассона и в силу (36,1) легко найти

$$\{A(0);\ \rho_0\} = \sum\left(\frac{\partial A}{\partial q}\frac{\partial \rho_0}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p}\frac{\partial \rho_0}{\partial q}\right) = -\frac{1}{kT}\rho_0\sum\left(\frac{\partial A}{\partial q}\frac{\partial H_0}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p}\frac{\partial H_0}{\partial q}\right).$$

Но для любой механической величины, зависящей от координат и импульсов, можно написать

$$\dot{A} = \frac{dA}{dt} = \sum\left(\frac{\partial A}{\partial q}\frac{dq}{dt} + \frac{\partial A}{\partial p}\frac{dp}{dt}\right) = \sum\left(\frac{\partial A}{\partial q}\frac{\partial H_0}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p}\frac{\partial H_0}{\partial q}\right).$$

Поэтому получаем окончательно

$$\rho' = \dot{A}(0)\frac{\rho_0}{kT}. \tag{36,6}$$

Зная изменение функции распределения, можно найти изменение среднего значения любой механической величины, описывающей макроскопическую подсистему $B(t)$, вызванное возмущением

$$\langle \Delta B(t)\rangle = \int [B(t)(\rho_0 + \rho') - B(t)\rho_0]\,d\Gamma =$$

$$= \frac{1}{kT}\int \dot{A}(0)\,B(t)\,\rho_0\,d\Gamma = \frac{1}{kT}\langle \dot{A}(0)\,B(t)\rangle. \tag{36,7}$$

Формула (36,7) определяет изменение среднего значения произвольной величины B под действием единичного импульса.

Обозначим это изменение через φ_{BA} и назовем его откликом или функцией реакции системы

$$\varphi_{BA}(t) = \frac{1}{kT}\langle \dot{A}(0)\,B(t)\rangle. \tag{36,8}$$

Тогда (36,7) можно записать в виде

$$\langle \Delta B \rangle = \int \varphi_{BA}(t - t')\,\delta(t')\,dt'. \tag{36,9}$$

Рассмотрим теперь весьма общий случай, когда возмущение, действующее на систему, имеет вид

$$H' = -A[p(t),\ q(t)] \cdot F(t), \tag{36,10}$$

где $F(t)$ — некоторая заданная функция времени.

В линейном приближении, т. е. когда возмущение мало́, изменение средних значений под влиянием возмущения (36,10) можно рассматривать как наложение импульсных возмущений и вместо (36,9) написать

$$\langle \Delta B \rangle = \int\limits_{-\infty}^{t} \varphi_{BA}(t - t')\,F(t')\,dt', \tag{36,11}$$

где отклик φ_{BA}, по-прежнему дается формулой (36,8), так что

$$\langle \Delta B \rangle = -\frac{1}{kT} \int\limits_{-\infty}^{t} \langle \dot{A}(0)\,B(t - t') \rangle\,F(t')\,dt'. \tag{36,12}$$

При этом, однако, необходимо, чтобы $F(t)$ удовлетворяло одному весьма общему требованию:

$$F(t \to -\infty) \to 0. \tag{36,13}$$

Последнее означает, что до включения возмущения система находилась в состоянии равновесия.

Важным частным случаем является случай периодического возмущения. Для того чтобы удовлетворить условию (36,13), можно принять

$$F(t) = \operatorname{Re} \lim_{\delta \to 0} e^{\delta t + i\omega t}. \tag{36,14}$$

Формула (36,14) определяет функцию, которая является практически периодической при всех значениях времени t, кроме $t \to -\infty$, когда она обращается в нуль. При этом из (36,11) получаем

$$\langle \Delta B \rangle = \operatorname{Re} \chi_{BA} e^{i\omega t}, \tag{36,15}$$

где

$$\chi_{BA} = \lim_{\delta \to 0} \int\limits_{0}^{\infty} e^{-i\omega t' + \delta t'} \varphi_{BA}\,dt'. \tag{36,16}$$

Последняя величина, представляющая компоненту Фурье от отклика φ_{BA}, называется обобщенной комплексной восприимчивостью. Ниже мы убедимся, что это определение восприимчивости в случае воздействия электрического и магнитного полей совпадает с определением восприимчивости, данным в электродинамике.

Полученные соотношения имеют ту же степень общности, что и соотношения классической статистической физики.

При малых отклонениях квазизамкнутой системы от состояния равновесия формула (36,6) определяет изменение ее функции распределения, а формула (36,12) — соответствующее изменение средних значений.

Соотношения типа (36,11) являются точными в том смысле, что они не зависят от конкретных физических свойств рассматриваемой неравновесной системы. Таким образом, формула (36,12) определяет отклонение средних значений величин, характеризующих систему от их равновесных значений при воздействии на нее динамических возмущений. Оказывается, что величиной, характеризующей реакцию системы на динамическое возмущение, является временна́я коррелятивная функция $\varphi_{BA} = \langle A(0) B(t) \rangle$. Поскольку усреднение в φ_{BA} производится по состояниям равновесной системы, формула (36,12) позволяет найти значения средних для неравновесной по характеристике равновесной системы. Коррелятивная функция или, точнее, функция реакции, для рассматриваемых неравновесных систем играет ту же роль, что функция распределения для равновесных систем.

Однако, и это необходимо иметь в виду, функция распределения имеет универсальный характер. Наоборот, функция реакции зависит от природы возмущения — величины $\dot{A}(0)$.

Прежде чем перейти к получению формулы (36,12) в квантовой статистике, а также к разбору приложений общей теории, сделаем еще одно замечание о сущности формулы (36,12).

Она, как и формулы для вычисления средних в статистике, имеет смысл только для достаточно больших систем ($N \to \infty$, $V \to \infty$, $\frac{N}{V}$ — конечно). Кроме того, время t необходимо считать как угодно большим, т. е. знать реакцию системы на возмущение после его включения за достаточно большое время.

Функция φ_{BA} инвариантна относительно замены $t \to (-t)$:

$$\varphi_{BA} = \frac{1}{kT} \langle \dot{A}(0) B(t) \rangle = \frac{1}{kT} \langle \dot{A}(0) B(-t) \rangle,$$

поскольку $B(t) = B(-t)$.

Наоборот, $\langle \Delta B \rangle$ при достаточно больших временах не инвариантна относительно этой замены. Это очевидно из простого физического рассуждения. Если t^* — время, прошедшее после включения возмущения, а $t > t^*$, то $\langle B(-t)\rangle$ — реакция системы на возмущение, которое еще на нее не действовало!

Таким образом, выражение для $\langle \Delta B\rangle$ оказывается необратимым при достаточно больших временах и для достаточно больших систем.

Полученные соотношения можно переписать в более удобном виде, если воспользоваться условием

$$\frac{d}{dt}\langle A(0)\,B(t)\rangle = \left\langle \frac{d}{dt}(A(0)\,B(0))\right\rangle = 0. \qquad (36{,}17)$$

Последнее означает, что средняя равновесная скорость изменения корреляции двух произвольных величин равна нулю. Это условие выражает стационарный характер рассматриваемых процессов.

С учетом (36,17) можно написать

$$\varphi_{BA} = -\frac{1}{kT}\langle A(0)\,\dot{B}(t)\rangle \qquad (36{,}18)$$

и, соответственно,

$$\langle \Delta B\rangle = -\frac{1}{kT}\int_{-\infty}^{t}\langle A(0)\,\dot{B}(t-t')\rangle\, F(t')\,dt'. \qquad (36{,}19)$$

Преобразуем формулу (36,19) по Фурье. Обозначим

$$F(\omega) = \int_0^{\infty} F(t)\,e^{-i\omega t}\,dt,$$

$$\langle I(\omega)\rangle = \int_0^{\infty}\langle \Delta B\rangle\, e^{-i\omega t}\,dt =$$

$$= -\frac{1}{kT}\int_{-\infty}^{t} dt'\cdot F(t')\int_0^{\infty}\langle A(0)\,\dot{B}(t-t')\rangle\, e^{-i\omega t}\,dt =$$

$$= -\frac{1}{kT}\int_0^{\infty}\int_0^{\infty} du\,\langle A(0)\,\dot{B}(u)\rangle\, F(t-u)\, e^{-i\omega(t-u)}e^{-i\omega u}\,dt.$$

Тогда (36,19) можно представить в виде

$$\langle I(\omega)\rangle = \gamma(\omega)\,F(\omega), \qquad (36{,}20)$$

где $\gamma(\omega)$ имеет вид

$$\gamma(\omega) = -\frac{1}{kT}\int_0^{\infty} e^{-i\omega u}\langle A(0)\,\dot{B}(u)\rangle\,du. \qquad (36{,}21)$$

Формула (36,20) определяет обобщенный коэффициент переноса, связывающий фурье-компоненты обобщенной «силы» F и вызываемые ею изменения величины B.

Естественно назвать $I(\omega)$ обобщенным потоком, отвечающим «силе» $F(\omega)$. Средний поток $\langle I(\omega)\rangle$ оказывается связанным с «силой» $F(\omega)$ соотношением, которое является обобщением хорошо известных из электродинамики эмпирических соотношений — закона Ома, диэлектрической и магнитной восприимчивости и т. п.

В § 39 мы убедимся в полной тождественности этих выражений.

Формула (36,21) допускает непосредственное обобщение на случай векторных сил или нескольких сил, действующих на систему. Можно при этом сразу написать вместо (36,21) равенство

$$\langle I_k(\omega)\rangle = \gamma_{ik}(\omega) F_i(\omega),$$

где i, k пробегает соответствующий ряд значений (например, x, y, z или $k = 1, 2, 3, \ldots$). Тензор γ_{ik} называется тензором коэффициентов переноса

$$\gamma_{ik}(\omega) = -\frac{1}{kT}\int_0^\infty e^{-i\omega u}\langle A_i(0)\dot{B}_k(u)\rangle\,du.$$

§ 37. Реакция системы на внешнее динамическое возмущение. Квантовый расчет

Рассмотрим теперь реакцию системы на внешнее динамическое возмущение с помощью квантового уравнения для матрицы плотности (2,3).

Пусть некоторая квантовомеханическая система, описываемая матрицей плотности $\hat{\rho}$, находится в термостате и подвергается действию произвольного внешнего поля $U(t)$, зависящего от времени. Мы будем считать внешнее поле достаточно слабым, чтобы его можно было считать малым возмущением. Кроме того, будем считать, что приложенное поле удовлетворяет требованию

$$U(t)\to 0 \quad \text{при} \quad t\to -\infty. \tag{37,1}$$

Напишем прежде всего уравнение для статистического оператора в отсутствие внешнего поля:

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} + [\hat{\rho}\hat{H}] = 0. \tag{37,2}$$

Уравнение для статистического оператора при наложении внешнего поля $U(t)$ будет иметь вид

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} + [\hat{\rho},\ \hat{H} + U(t)] = 0. \tag{37,3}$$