ближенной в том смысле, что учитывается лишь возмущение первого порядка малости.

Однако в остальном она применима к совершенно произвольным системам при любом взаимодействии между образующими ее частицами.

В отличие от кинетического уравнения, формула (37,8) дает амплитуду вероятности, т. е. содержит как диагональные, так и недиагональные матричные элементы матрицы плотности.

§ 38. Реакция системы на термическое возмущение

Более сложным является вопрос о реакции системы на термическое возмущение, которое не имеет характера внешнего поля, действующего на систему. Поскольку действие термического возмущения нельзя представить в виде дополнительного члена в функции Гамильтона отдельной частицы, предыдущие расчеты к этому случаю неприменимы. Оказывается, однако, что при известных ограничениях для термических возмущений можно получить закон линейной реакции типа (36,6).

Рассмотрим некоторую макроскопическую систему, находящуюся в неравновесном состоянии. Будем характеризовать состояние этой системы совокупностью макроскопических параметров x_i. Значение этих параметров будем отсчитывать от их равновесных значений, приняв последние за нуль.

В неравновесной системе значения параметров x_i будут изменяться во времени, так что $\dot{x}_i \neq 0$. Мы ограничимся такими неравновесными системами, которые находятся в состояниях, достаточно близких к равновесным. Это значит, что параметры x_i можно считать малыми величинами.

Введем в рассмотрение шкалу времен

$$\tau_{\text{micro}} \ll \tau \ll \tau_{\text{macro}}.$$

Здесь τ_{micro} — времена микроскопического масштаба, характеризующие изменение состояния микроскопических частей системы, τ_{macro} — времена макроскопического масштаба, за которые в системе устанавливается состояние полного статистического равновесия.

В основу дальнейшего будет положена гипотеза о существовании в системе локального статистического равновесия, которое устанавливается за промежуточное время порядка τ.

Система, находящаяся в состоянии локального статистического равновесия, описывается функцией распределения ρ^{loc}, имеющий вид локального распределения Гиббса:

$$\rho^{\text{loc}} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E(p,\, q) + \Lambda_i x_i}{kT}}\, d\Gamma, \tag{38,1}$$

Параметры x_i, являющиеся функциями времени, изменяются за времена порядка $t \sim \tau_{\mathrm{macro}}$ и при $t \approx \tau_{\mathrm{macro}}$ обращаются в нуль. При этом при

$$\rho^{\mathrm{loc}} \to \rho^{eq},$$

где ρ^{eq} — равновесное распределение Гиббса.

Поскольку x_i малы, в локально-равновесном распределении Гиббса они берутся при значении $t \neq 0$.

Средние значения параметров $\bar{x}_i$ могут быть вычислены по обычным формулам

$$\bar{x}_i = \frac{1}{Z} \int x_i e^{-\frac{E(p,\, q) + \Lambda_i x_i}{kT}}\, d\Gamma = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial \Lambda_i}. \qquad (38{,}2)$$

Локальное распределение Гиббса не может быть выведено из каких-либо общих положений теории. Его следует рассматривать как некоторую гипотезу. Справедливость этой гипотезы подтверждается многочисленными опытными фактами. Неудовлетворенность, которая возникает при такой постановке вопроса, может быть, будет несколько ослаблена напоминанием того факта, что и равновесное распределение Гиббса также является до известной степени гипотезой, хотя и весьма обоснованной и подкрепленной многочисленными убедительными соображениями.

Параметры Λ_i, сопряженные x_i, также изменяются за времена $t \sim \tau_{\mathrm{macro}}$.

Локально-равновесное распределение Гиббса позволяет определить среднюю энергию и энтропию системы (ср. § 21 и 24 ч. III)

$$E(\bar{x}_i) = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}, \qquad (38{,}3)$$

$$S(\bar{x}_i) = \frac{E}{kT} + \ln Z - \frac{\Lambda_i x_i}{kT}. \qquad (38{,}4)$$

Энтропия является функцией параметров x_i. В состоянии равновесия, когда $x_i = 0$, т. е. за времена порядка τ_{macro}, энтропия достигает максимального значения,

$$S(0) = \frac{E}{kT} + \ln Z. \qquad (38{,}5)$$

Формула (38,4) позволяет выразить параметры Λ_i через $S(\bar{x}_i)$. Удобно вместо Λ_i ввести величины

$$X_i = \frac{\Lambda_i}{kT}. \qquad (38{,}6)$$

Таким образом

$$S(\bar{x}_i) = \frac{E}{kT} + \ln Z - X_i x_i. \qquad (38{,}7)$$

Параметры X_i, а также средние значения $\bar{x}_i$, мы будем считать изменяющимися за времена $t \sim \tau_{\text{macro}}$. Состоянию статистического равновесия отвечают значения $X_i = 0$.

Распределение Гиббса, средняя энергия и энтропия системы изменяются во времени. Однако, как видно из определения (38,3), характерное время изменения этих величин порядка τ_{macro}.

Формула (38,7) позволяет выразить параметры X_i через S:

$$X_i = -k \frac{\partial S}{\partial x_i}. \tag{38,8}$$

Приняв локальное распределение Гиббса, характеризующее состояние системы при $t = 0$, можно проследить за ее эволюцией во времени. При этом мы ограничимся временами $t \ll \tau_{\text{macro}}$.

Эволюцию системы можно характеризовать величиной

$$I_i(t) = \dot{\bar{x}}_i, \tag{38,9}$$

представляющей среднюю скорость изменения параметра x_i. Пользуясь (38,1), находим

$$I_i \cong \int \dot{x}_i(t) \rho^{\text{loc}}(0)\, d\Gamma = \frac{1}{Z} \int \dot{x}_i(t)\, e^{-\frac{E(p,\, q) + \Lambda_k(0) x_k}{kT}}\, d\Gamma.$$

Поскольку параметры x_i считаются малыми, можно в первом приближении написать

$$I_i = \frac{1}{Z} \int \dot{x}_i(t)\, e^{-\frac{E(p,\, q)}{kT}}\, d\Gamma - \sum \Lambda_k(0) \frac{1}{kTZ} \int \dot{x}_i(t)\, x_k(0)\, e^{-\frac{E(p,\, q)}{kT}}\, d\Gamma =$$

$$= \langle \dot{x}_i(t) \rangle - \frac{1}{kT} \sum \Lambda_k(0) \langle x_k(0) \dot{x}_k(t) \rangle = \langle \dot{x}_i(t) \rangle - \sum X_k(0) \langle x_k(0) \dot{x}_i(t) \rangle.$$

В состоянии равновесия, очевидно

$$\langle \dot{x}_i(t) \rangle = 0.$$

Преобразуем далее среднее значение:

$$\langle x_k(0) \dot{x}_i(t) \rangle = \langle x_k(-t) \dot{x}_i(0) \rangle =$$

$$= \left\langle x_k(0) - \int_{-t}^{0} \dot{x}_k(\alpha)\, d\alpha,\ \dot{x}_i(0) \right\rangle = \langle x_k(0) \dot{x}_i(0) \rangle - \int_{-t}^{0} \langle \dot{x}_i(0)\, \dot{x}_k(\alpha) \rangle\, d\alpha.$$

В начальный момент времени значения параметров $x_i(0)$ и скоростей их изменения $\dot{x}_i(0)$ независимы друг от друга. Поэтому их корреляция обращается в нуль:

$$\langle x_k(0) \dot{x}_i(0) \rangle = 0.$$

Следовательно

$$\langle \dot{x}_i(0)\,\dot{x}_k(t)\rangle = -\int_{-t}^{0} \langle \dot{x}_i(0)\,\dot{x}_k(\alpha)\rangle\,d\alpha = +\int_{0}^{t} \langle \dot{x}_i(0)\,\dot{x}_k(\alpha)\rangle\,d\alpha, \tag{38,10}$$

откуда

$$I_i(t) = \sum L_{ik} X_k(0) \simeq \sum L_{ik} X_k(t). \tag{38,11}$$

Замена $X_k(0)$ на $X_k(t)$ возможна потому, что термодинамические силы изменяются за время $\sim\tau_{\text{macro}}$, тогда как в формуле (38,11) время t ограничено неравенством

$$t \ll \tau_{\text{macro}}.$$

Через L_{ik} обозначены величины

$$L_{ik} = L_{ki} = \int_0^t \langle \dot{x}_i(0)\,\dot{x}_k(\alpha)\rangle\,d\alpha. \tag{38,12}$$

Мы видим, что отклик реакции на термодинамическое возмущение выражается линейным законом. Термодинамические силы X_k и вызывают термодинамические потоки I_i. Коэффициенты L_{ik} являются, таким образом, кинетическими коэффициентами. Возникающие потоки характеризуются совокупностью симметричных кинетических коэффициентов L_{ik}.

Последние определяются коррелятивными функциями, взятыми по равновесному состоянию системы. Эта связь имеет совершенно общий характер и в этом смысле временны́е коррелятивные функции являются основными характеристиками кинетических процессов в неравновесных системах.

В виде примера рассмотрим коэффициент диффузии. По определению,

$$D = \lim_{\Delta t\to 0} \frac{\overline{(\Delta R)^2}}{6\,\Delta t}. \tag{38,13}$$

Представим смещение $\Delta \boldsymbol{R}$ в виде

$$\Delta \boldsymbol{R} = \int_0^{\Delta t} \boldsymbol{v}\,dt.$$

Тогда

$$D = \lim_{\Delta t\to 0} \frac{1}{6\,\Delta t} \int_0^{\Delta t} dt'' \int_0^{\Delta t} dt'\,\overline{\boldsymbol{v}(t')\,\boldsymbol{v}(t'')}. \tag{38,14}$$

Среднее значение от скоростей не зависит от начала отсчета времени. Поэтому можно написать

$$\overline{\boldsymbol{v}(t')\,\boldsymbol{v}(t'')} = \overline{\boldsymbol{v}(0)\,\boldsymbol{v}(t'-t'')}. \tag{38,15}$$

Подставляя (38,15) в (38,14), и выполняя одно интегрирование непосредственно, находим

$$D = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{3} \int_0^{\Delta t} \left(1 - \frac{t''}{\Delta t}\right) \overline{(v(0)\, v(t''))}\, dt''. \qquad (38,16)$$

Если интервал Δt макроскопически мал, но все же велик по сравнению с характерными временами молекулярных процессов, то (38,16) можно представить в виде

$$D \simeq \lim_{\Delta t \to 0} \frac{1}{3} \int_0^{\Delta t} dt'' \langle v(0)\, v(t'') \rangle. \qquad (38,17)$$

§ 39. Вычисление кинетических коэффициентов и связь с уравнением Больцмана

Общее выражение для отклика системы на динамическое возмущение, найденное в предыдущем параграфе, позволяет в принципе находить любые кинетические коэффициенты при малых возмущениях системы. Мы в виде примера ограничимся расчетом действия электрического поля, т. е. расчетом электропроводности [1]).

При этом мы рассмотрим квазигазовую систему — совокупность заряженных частиц, не взаимодействующих между собой (частицы первого сорта) и частиц второго сорта, состояние которых не изменяется под действием электрического поля. Например, частицы второго сорта могут быть нейтральными или заряженными, но слишком тяжелыми, чтобы их состояние возмущалось слабым полем. Они могут быть заряженными и образовывать кристаллическую решетку, на состояние которой также не влияет слабое поле и т. п.

Подобные системы мы уже рассматривали выше с помощью уравнения Больцмана (см., например § 28). Однако и это следует особо подчеркнуть, сейчас мы не предполагаем взаимодействие между частицами первого и второго сорта слабым. Наоборот, оно может быть как угодно сильным и описываться любым законом. Оператор Гамильтона, входящий в формулы предыдущего параграфа, включает в себя это взаимодействие. Совокупность всех частиц первого и второго сорта образует макроскопическую подсистему, которая, как целое, испытывает слабое взаимодействие с окружающим ее термостатом.

---

[1]) См. M. L a x, Phys. Rev. **109**, p. 1921 (1958).