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

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

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

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

§ 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).

Будем считать, что на подсистему действует однородное электрическое поле

$$\boldsymbol{E} = \lim_{\alpha \to 0} \boldsymbol{E}_0 e^{i\omega t} e^{\alpha t}.$$

Тогда слагаемое U в полном гамильтониане приобретает вид

$$U(t) = -\lim_{\alpha \to 0} e\boldsymbol{E}_0 \boldsymbol{r} e^{i\omega t} e^{\alpha t}. \tag{39,1}$$

Подставляя (39,1) в (37,7), получаем

$$\hat{\rho}'(t) = -\frac{i}{\hbar} e\boldsymbol{E}_0 \int_0^\infty e^{\alpha t} e^{-i\hat{H}t'/\hbar} [\hat{\rho}_0, \boldsymbol{r}] e^{i\hat{H}t'/\hbar} e^{-\alpha(t-t')} e^{i\omega(t-t')}\, dt'.$$

Переходя к пределу $\alpha \to 0$, имеем

$$\hat{\rho}'(t) = -\frac{i}{\hbar} e\boldsymbol{E}_0 e^{i\omega t} \int_0^\infty e^{-i\hat{H}t'/\hbar} [\hat{\rho}_0, \boldsymbol{r}] e^{i\hat{H}t'/\hbar} e^{-i\omega t'}\, dt'. \tag{39,2}$$

Пользуясь операторами в импульсном представлении, имеем

$$[\hat{\rho}_0, \hat{\boldsymbol{r}}] = \hat{\rho}_0 \hat{\boldsymbol{r}} - \hat{\boldsymbol{r}} \hat{\rho}_0 = i\hbar \left(\hat{\rho}_0 \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}} - \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}} \hat{\rho}_0 \right) = -i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}_0}{\partial \boldsymbol{p}}, \tag{39,3}$$

откуда

$$\hat{\rho}'(t) = -e\boldsymbol{E}_0 e^{i\omega t} \int_0^\infty e^{-i\hat{H}t'/\hbar} \frac{\partial \hat{\rho}_0}{\partial \boldsymbol{p}} e^{i\hat{H}t'/\hbar} e^{-i\omega t'}\, dt'. \tag{39,4}$$

Электрический ток можно записать в виде

$$j = ne\, \mathrm{Sp}\, (\hat{\boldsymbol{v}} \hat{\rho}'). \tag{39,5}$$

Значение шпура не зависит от выбора представления. Выберем такое представление, в котором оператор скорости является диагональным. Тогда выражение для тока можно написать в виде

$$j = ne \int \boldsymbol{v} \langle \boldsymbol{v} | \hat{\rho}' | \boldsymbol{v} \rangle\, d\boldsymbol{v}, \tag{39,6}$$

где матрица $\langle \boldsymbol{v} | \hat{\rho}' | \boldsymbol{v} \rangle$ дается формулой

$$\langle \boldsymbol{v} | \hat{\rho}' | \boldsymbol{v} \rangle = -\frac{e}{m} \boldsymbol{E}_0 e^{i\omega t} \cdot \langle \boldsymbol{v} | \int_0^\infty e^{-i\omega t'} e^{-i\hat{H}t'/\hbar} \frac{\partial \hat{\rho}_0}{\partial \boldsymbol{v}} e^{i\hat{H}t'/\hbar}\, dt' | \boldsymbol{v} \rangle =$$

$$= -\frac{e\boldsymbol{E}_0 e^{i\omega t}}{m} \int \int \int_0^\infty e^{-i\omega t'} \langle \boldsymbol{v} | e^{-i\hat{H}t'/\hbar} | \boldsymbol{v}' \rangle \langle \boldsymbol{v}' | \frac{\partial \hat{\rho}_0}{\partial \boldsymbol{v}} | \boldsymbol{v}'' \rangle \times$$

$$\times \langle \boldsymbol{v}'' | e^{i\hat{H}t'/\hbar} | \boldsymbol{v} \rangle\, dt'\, d\boldsymbol{v}'\, d\boldsymbol{v}''. \tag{39,7}$$

Таким образом, электропроводность имеет вид

$$\sigma = -\frac{ne^2}{m}\int\limits_0^\infty e^{-i\omega t'}\,dt'\int v\,dv\int dv'\int dv''\times$$

$$\times\langle v\,|\,e^{-i\hat{H}t'/\hbar}\,|\,v'\rangle\langle v'\,|\,\frac{\partial\hat{\rho}_0}{\partial v}\,|\,v''\rangle\langle v''\,|\,e^{-i\hat{H}t'/\hbar}\,|\,v\rangle. \qquad (39,8)$$

Полученное выражение имеет столь же общий характер, как и формула (39,2) для изменения матрицы плотности. Оно содержит как диагональные ($v' = v''$), так и недиагональные матричные элементы ($v' \neq v''$) равновесной матрицы плотности $\hat{\rho}_0$. Поэтому формула (39,8) обладает широкой областью применимости.

Так, например, эта формула определяет электропроводность жидкого металла или проводника весьма сильно легированного примесями, когда приближение уравнения Больцмана недостаточно.

Весьма важно сравнить теорию реакции на внешнее динамическое возмущение, основанную на точном уравнении для матрицы плотности с кинетическим уравнением Больцмана.

Для этого проще всего сравнить найденный нами кинетический коэффициент — электропроводность (39,8) с аналогичным выражением, полученным при помощи уравнения Больцмана.

Для этого сделаем дальнейшее ограничение общности формулы (39,8). Именно, предположим, что взаимодействие заряженных частиц (частиц первого сорта) с частицами второго сорта является слабым.

Это значит, что в первом приближении систему заряженных частиц можно считать идеальным газом.

Матрица плотности $\hat{\rho}_0$ может быть при этом применена к отдельной частице, если положить

$$\hat{\rho}_0 = \frac{e^{-\hat{H}_0/kT}}{Z} = \frac{\prod\limits_i e^{-\frac{mv_i^2}{2kT}}}{\prod Z_i}, \qquad (39,9)$$

где в $\hat{H}_0$ не включено взаимодействие данной частицы со всеми остальными частицами первого и второго сорта.

При этом в v-представлении, в котором записано выражение (39,9), матрица плотности $\hat{\rho}_0$ диагональна. Поэтому

$$\langle v'\,|\,\frac{\partial\hat{\rho}_0'}{\partial v}\,|\,v''\rangle = \frac{\partial\hat{\rho}_0(v'')}{\partial v''}\,\delta(v'-v'') \qquad (39,10)$$

и соответственно

$$\sigma = -\frac{ne^2}{m}\int_0^\infty e^{-i\omega t'}dt' \int v\,dv \int dv' \times$$
$$\times \int \langle v\,|e^{-i\hat{H}_0 t'/\hbar}|\,v'\rangle \langle v'\,|\frac{\partial\hat{\rho}_0}{\partial v'}|\,v''\rangle \langle v''\,|e^{i\hat{H}_0 t'/\hbar}|\,v\rangle\,dv'' =$$
$$= -\frac{ne^2}{m}\int_0^\infty e^{-i\omega t}\,dt' \int v\,dv \int \langle v\,|e^{-i\hat{H}_0 t'/\hbar}|\,v'\rangle \times$$
$$\times \frac{\partial\hat{\rho}_0(v'')}{\partial v''}\delta(v'-v'')\langle v''\,|e^{i\hat{H}_0 t'/\hbar}|\,v\rangle\,dv'\,dv'' =$$
$$= -\frac{ne^2}{m}\int_0^\infty e^{-i\omega t'}\,dt' \int v\,dv \int W(v,\ v',\ t')\frac{\partial\hat{\rho}_0(v')}{\partial v}\,dv', \qquad (39{,}11)$$

где обозначено

$$W(v,\ v',\ t') = \left|\left\langle v\left|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 t'}\right|v'\right\rangle\right|^2. \qquad (39{,}12)$$

Очевидно, что $W(v, v', t)$ представляет вероятнсcть того, что частица, имевшая в момент времени $t = 0$ скорсcть v, за время t приобретает скорость v'. Сравним полученное выражение с общим решением уравнения Больцмана (28,7) во внешнем поле сил.

Это сравнение позволяет убедиться в их полной тождественности, если только заменить $\hat{\rho}_0$ на f_0. По своему смыслу матрица плотности свободной частицы $\hat{\rho}_0$ действительно совпадает с одночастичной функцией распределения.

Мы видим, таким образом, что уравнение Больцмана для однородных квазигазовых систем действительно следует из точного уравнения для матрицы плотности.

Приведенные выше рассуждения допускают обобщение на системы взаимодействующих между собой частиц. Однако на этом мы не можем здесь останавливаться[1]).

§ 40. Теория Онзагера

При малых отклонениях от состояния равновесия можно получить описание неравновесных процессов в замкнутой системе, исходя из весьма общих соображений, впервые высказанных Онзагером. Будем характеризовать состояние замкнутой систе-

---

[1]) См. сборник «Вопросы квантовой теории необратимых процессов», ИЛ, 1961 (в особенности статью М. Лэкса) и «Термодинамика необратимых процессов», ИЛ, 1962.