и соответственно

$$\sigma = -\frac{ne^2}{m}\int_0^\infty e^{-i\omega t'}\,dt'\int v\,dv\int dv'\times$$
$$\times\int \langle v\,|e^{-i\hat{H}_0t'/\hbar}|\,v'\rangle\langle v'\,|\frac{\partial\hat{\rho}_0}{\partial v'}|\,v''\rangle\langle v''\,|e^{i\hat{H}_0t'/\hbar}|\,v\rangle\,dv'' =$$
$$= -\frac{ne^2}{m}\int_0^\infty e^{-i\omega t}\,dt'\int v\,dv\int\langle v\,|e^{-i\hat{H}_0t'/\hbar}|\,v'\rangle\times$$
$$\times\frac{\partial\hat{\rho}_0(v'')}{\partial v''}\delta(v'-v'')\langle v''\,|e^{i\hat{H}_0t'/\hbar}|\,v\rangle\,dv'\,dv'' =$$
$$= -\frac{ne^2}{m}\int_0^\infty e^{-i\omega t'}\,dt'\int v\,dv\int W(v,\,v',\,t')\frac{\partial\hat{\rho}_0(v')}{\partial v}\,dv', \tag{39,11}$$

где обозначено

$$W(v,\,v',\,t') = \left|\left\langle v\left|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t'}\right|v'\right\rangle\right|^2. \tag{39,12}$$

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.

мы некоторыми макроскопическими параметрами x_i. Эти параметры являются функциями времени.

При малых отклонениях от состояния равновесия параметры, характеризующие ее состояние, можно считать имеющими термодинамический смысл. Иными словами, под x_i следует понимать разность между значениями термодинамических величин в данном неравновесном состоянии и в состоянии равновесия. Напомним, что в состоянии равновесия все термодинамические величины имеют значения, равные своим средним.

Совершенно ясно, что при больших отклонениях от состояния равновесия термодинамические понятия теряют смысл. Однако, как мы видели выше, при малых отклонениях от равновесия можно пользоваться термодинамическими величинами, которые при этом не равны своим средним значениям. Для этого необходимо лишь, чтобы существовало неполное локальное равновесие в каждой точке тела. При малых значениях x_i все величины, характеризующие состояние системы и скорость его изменения, могут быть разложены в ряд по степеням x_i. В этих рядах следует удержать лишь первые члены, так что можно записать

$$\dot{x}_i = \alpha_{ik} x_k, \tag{40,1}$$

$$S = S_0 - \beta_{ik} \frac{x_i x_k}{2}, \tag{40,2}$$

$$\dot{S} = -\beta_{ik} \dot{x}_i x_k. \tag{40,3}$$

Формула (40,1) показывает, что все процессы вблизи состояния равновесия являются медленными. Энтропия системы в неравновесном состоянии выражается квадратичной формой, причем из условия (40,2) следует, что

$$\beta_{ik} = \beta_{ki}.$$

Возникновение энтропии $\dot{S}$ в единицу времени также мало́. Очевидно, что все приведенные формулы могут применяться к изменениям состояния системы за ограниченные времена t. Именно, с одной стороны, эти времена должны быть весьма велики по сравнению с микроскопическими временами, τ_{micro}, для того, чтобы можно было говорить о изменении макроскопических величин. С другой стороны, система должна находиться в неравновесном состоянии. Если полное равновесие устанавливается в ней за время релаксации τ_{micro}, то должно выполняться неравенство

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

Обозначим через I'_i поток

$$I'_i = \dot{x}_i$$

и через X'_i так называемую термодинамическую силу

$$X'_i = -\frac{\partial S}{\partial x_i} = -\beta_{ik} x_k.$$

Тогда предыдущие соотношения можно представить в виде

$$I'_i = \alpha_{ik} x_k = -\alpha_{ij} \beta^{-1}_{jk} X'_k = \gamma_{ik} X'_k, \tag{40,1'}$$

$$S = S_0 + \frac{1}{2} X'_i x_i, \tag{40,2'}$$

$$\dot{S} = I'_i X'_i. \tag{40,3'}$$

В основу дальнейшего рассмотрения будет положена следующая гипотеза Онзагера: макроскопическое неравновесное состояние вблизи равновесия можно рассматривать как некоторую флуктуацию. Изменение во времени состояний макроскопической неравновесной системы и микроскопической системы, испытавшей флуктуацию, происходят по одинаковым законам. Пусть, например, в макроскопической системе создано неравномерное распределение концентрации и температуры. При этом в системе возникнут потоки, описывающиеся макроскопическими соответствующими законами переноса. Если в равновесной системе происходит флуктуация концентрации или температуры, в результате которых создается такое же распределение концентраций и температур, то согласно гипотезе Онзагера эти флуктуации будут рассасываться по тем же законам, по каким происходит выравнивание концентрации или температур в неравновесной макроскопической системе.

Потоки частиц и температур будут определяться законами диффузии и теплопроводности независимо от того, как возникли соответствующие разности концентраций и температур, в результате самопроизвольной флуктуации в равновесной системе или в результате внешних воздействий, которые перевели систему в неравновесное состояние.

Таким образом, согласно гипотезе Онзагера, соотношение между потоками и силами, т. е. макроскопический закон

$$I_i = \sum L_{ik} X_k, \tag{40,4}$$

в равной мере применим к неравновесным системам и к процессам рассасывания флуктуации. Средние макроскопические потоки и силы I_i и X_i получаются усреднением I'_i и X'_i, а коэффициенты L_{ik} и γ_{ik} совпадают.

Оказывается, что кинетические коэффициенты L_{ik} могут быть выражены через временну́ю коррелятивную функцию. На основании гипотезы Онзагера можно написать

$$I_i(t) = \overline{\frac{dx_i}{dt}} = L_{ik} X_k(t). \tag{40,5}$$

Умножим (40,5) на $x_l(0)$, так что

$$x_l(0)\,\bar{\dot{x}}_i = x_l(0)\,L_{ik}X_k(t). \tag{40,6}$$

Введем теперь в рассмотрение совокупность (ансамбль) идентичных систем, отличающихся заданными начальными значениями параметров $x_i(0)$. Обозначим среднее по этому ансамблю скобками $\langle\ \rangle$.

Тогда находим

$$\langle x_l(0)\,\bar{\dot{x}}_i(t)\rangle = L_{ik}\,\langle x_l(0)\,X_k(t)\rangle. \tag{40,7}$$

Совокупность равновесных замкнутых систем в начальный момент времени образует гиббсовский ансамбль. Для этого ансамбля можно написать распределение вероятностей в виде

$$w(x_1,\,\ldots,\,x_l\,\ldots)\,dx_1\,\ldots\,dx_N = Ce^{\frac{\Delta S(x_1,\,\ldots,\,x_l\,\ldots)}{k}}\,dx_1\ldots dx_N. \tag{40,8}$$

Тогда средние значения входящих в формулу (40,7) величин можно записать в виде

$$\langle x_l(0)\,\overline{\dot{x}_i(t)}\rangle = C\int x_l(0)\,\overline{\frac{dx_i(t)}{dt}}\,e^{\frac{\Delta S}{k}}\,dx_1\,\ldots\,dx_l\,\ldots\,dx_N$$

и соответственно

$$\langle x_l(0)\,X_k(t)\rangle = C\int x_l(0)\,X_k(t)\,e^{\frac{\Delta S}{k}}\,dx_1\,\ldots\,dx_N. \tag{40,9}$$

Необходимо подчеркнуть, что тем самым проблема определения средних в неравновесной системе, для которой неизвестно распределение вероятностей, благодаря гипотезе Онзагера оказывается сведенной к проблеме вычисления ансамбля средних для гиббсовского ансамбля замкнутых систем с распределением вероятностей, даваемых формулой (40,8).

Пользуясь квазиэргодической гипотезой, можно написать

$$\left\langle x_l(0)\,\overline{\frac{dx_i(t)}{dt}}\right\rangle = \langle x_l(0)\,\dot{x}_i(t)\rangle.$$

Тогда (40,7) запишется в виде

$$\langle x_l(0)\,\dot{x}_i(t)\rangle = L_{ik}\,\langle x_l(0)\,X_k(t)\rangle. \tag{40,10}$$

Левую часть (40,10) преобразуем так же, как это было сделано в предыдущем параграфе [ср. (38,10)]:

$$\langle x_l(0)\,\dot{x}_i(t)\rangle = \langle x_l(-t)\,\dot{x}_i(0)\rangle = \langle x_l(0) + \int_0^t \dot{x}_l(\alpha)\,d\alpha,\ \dot{x}_i(0)\rangle =$$

$$= \langle x_l(0)\,\dot{x}_i(0)\rangle + \left\langle\int_0^t \dot{x}_l(\alpha)\,\dot{x}_i(0)\,d(\alpha)\right\rangle = \left\langle\int_0^t \dot{x}_i(0)\dot{x}_l(\alpha)\,d\alpha\right\rangle. \tag{40,11}$$

Правую часть можно преобразовать следующим образом: поскольку средняя сила изменяется за времена $t \sim \tau_{\mathrm{macro}}$, тогда как мы рассматриваем эволюцию системы за времена $t \ll \tau_{\mathrm{macro}}$, можно приближенно написать

$$X_k(t) \simeq X_k(0).$$

Нашей задачей является нахождение среднего

$$\langle x_l(0)\, X_k(0)\rangle = -\left\langle x_l(0)\, \frac{\partial S}{\partial x_k}\right\rangle. \tag{40,12}$$

Для вычисления среднего мы можем на основании гипотезы Онзагера воспользоваться распределением Гиббса

$$\left\langle x_l(0)\, \frac{\partial S}{\partial x_k}\right\rangle = C \int x_l(0)\, \frac{\partial S}{\partial x_k}\, e^{\frac{\Delta S}{k}}\, dx_1 \ldots dx_N.$$

Интеграл по x_k можно взять по частям

$$k \int x_l \left(\frac{\partial}{\partial x_k} e^{\frac{\Delta S}{k}}\right) dx_k = -k \int \frac{\partial x_l(0)}{\partial x_k}\, e^{\frac{\Delta S}{k}}\, dx_k = -k\delta_{lk},$$

поскольку подынтегральная функция на пределах быстро стремится к нулю.

Таким образом, окончательно

$$\left\langle x_l(0)\, \frac{\partial S}{\partial x_k}\right\rangle = -k\delta_{lk}. \tag{40,13}$$

Подставляя (40,12) и (40,13) в (40,7), находим

$$L_{lk} = \left\langle \int_0^t \dot{x}_l(0)\, \dot{x}_k(\alpha)\, d\alpha \right\rangle = L_{kl}.$$

Мы видим, что гипотеза Онзагера приводит к точно такому же выражению для кинетических коэффициентов, что и гипотеза локального распределения Гиббса [ср. (38,12)].

Это доказывает эквивалентность обеих гипотез.

Симметрия кинетических коэффициентов $L_{ik} = L_{ki}$ имеет глубокий смысл. Если в системе изменяются, например, два параметра и возникают два потока, то из свойства симметрии следует

$$I_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2, \tag{40,14}$$

$$I_2 = L_{22} X_2 + L_{12} X_1. \tag{40,15}$$

Формулы (40,14), (40,15) показывают, что сила X_1 дает вклад в поток I_2, а сила X_2 — такой же вклад в поток I_1.

Обобщение на большое число сил и потоков не вызывает затруднений.

В физике известно множество таких перекрестных потоков. В виде примера можно указать термодиффузию и обратный ей эффект возникновения температурного градиента при механическом перемешивании газов с одинаковой температурой. Другие примеры будут даны ниже.

Соотношение симметрии позволяет установить общую связь между такими перекрестными процессами. Использование соотношения симметрии позволило описать множество связанных эффектов. Согласие теории с опытными данными следует считать убедительным доказательством гипотезы Онзагера.

§ 41. Следствия из соотношений Онзагера

Заметим прежде всего, что принцип Онзагера может быть получен из гипотезы Онзагера на основе общей теории флуктуаций. Ввиду важности этого принципа мы приведем и этот более обычный вывод.

Согласно принципу микроскопической обратимости, флуктуации в замкнутой системе обратимы во времени, так что для корелятивной функции можно написать

$$\langle x_l(t)\, x_k(t+\tau)\rangle = \langle x_l(t)\, x_k(t-\tau)\rangle.$$

С другой стороны, изменяя начало отсчета времени в правой части, можно написать

$$\langle x_l(t)\, x_k(t+\tau)\rangle = \langle x_l(t+\tau)\, x_k(t)\rangle.$$

Здесь символ $\langle\ \rangle$ означает усреднение по ансамблю. Усредняя еще раз по времени τ, имеем

$$\overline{\langle x_l(t)\, x_k(t+\tau)\rangle}^{\tau} = \overline{\langle x_l(t+\tau)\, x_k(t)\rangle}^{\tau}.$$

Поскольку оба усреднения независимы и равноправны, вычитая из этого равенства $\langle x_l(t)\,\overline{x_k(t)}\rangle$, имеем

$$\langle x_l(t),\ \overline{x_k(t+\tau)} - \overline{x_k(t)}\rangle = \langle x_k(t),\ \overline{x_l(t+\tau)} - \overline{x_l(t)}\rangle.$$

Разделив на τ и переходя к пределу $\tau \to 0$, имеем

$$\langle x_l(t)\,\overline{\dot{x}_k(t)}\rangle = \langle x_k(t)\,\overline{\dot{x}_l(t)}\rangle.$$

На основании гипотезы Онзагера для флуктуации, так же как и для макроскопических процессов, имеет место соотношение (40,5). Его подстановка в последнее равенство дает

$$\langle x_l,\ L_{ki}X_i\rangle = \langle x_k,\ L_{li}X_i\rangle.$$

Но согласно (40,13) имеем $\langle x_l X_i\rangle = \delta_{li}$, $\langle x_k X_i\rangle = \delta_{ki}$, так что предыдущее равенство сводится к

$$L_{ki}\delta_{li} = L_{li}\delta_{ki},$$