Рассмотрим частные случаи формул (43,10) и (43,11). Пусть спай нагревается в разомкнутой цепи ($I_l = 0$). Тогда в цепи возникает термо-э. д. с.

$$\delta\varphi = -\frac{L'_{12}}{L'_{11}T}\,\delta T. \tag{43,12}$$

Появление разности потенциалов в разомкнутой цепи носит название эффекта Зеебека. При прохождении тока между разными проводниками в изотермических условиях ($\delta T = 0$) происходит перенос энергии и выделяется некоторое количество тепла, именуемого теплом Пельтье. Полагая в (43,10) и (43,11) $\delta T = 0$, находим

$$I_E = \frac{L'_{21}}{L'_{11}} I_e = \Pi_{12} I_e, \tag{43,13}$$

где Π_{12} — тепло, выделяемое при прохождении тока $I_e = 1$.

Сравнивая (43,12) и (43,13) и пользуясь соотношением взаимности Онзагера, находим

$$\frac{\delta\varphi}{\delta T} = -\frac{\Pi_{12}}{T}. \tag{43,14}$$

Последняя формула носит название второго соотношения Томсона. Она содержит только непосредственно измеряемые величины и хорошо согласуется с опытом. Следует заметить, что для ее вывода непосредственно требуется использование соотношения взаимности. В цитируемой книге де-Гроота очень ясно показано, каким образом неявное использование этого соотношения позволило Томсону получить формулу (43,14) из термодинамических соображений, явно неприменимых к рассматриваемым явлениям.

В заключение заметим, что существенная положительность теплопроводности требует выполнения неравенства $L'_{11}L'_{22} - (L'_{12})^2$. В книге де-Гроота приведено доказательство этого неравенства.

§ 44. Флуктуационно-диссипативная теорема

В § 29 ч. IV мы обсудили уже флуктуационно-диссипативную теорему. При этом было указано, что область применимости флуктуационно-диссипативной теоремы гораздо шире, чем это следует из приведенного там доказательства. Квантовомеханический вывод флуктуационной теоремы, к изложению которого мы можем перейти, показывает, что флуктуационно-диссипативная теорема применима при таких частотах и температурах, когда квантовые эффекты имеют основное значение.

Существует множество различных способов доказательства флуктуационно-диссипативной теоремы, из которых мы выбрали самый простой и непосредственный[1]).

Пусть на систему частиц, находящуюся в термостате, действует динамическое возмущение (внешняя сила), изменяющееся во времени по гармоническому закону.

Для конкретности положим, что возмущенная сила имеет вид

$$\boldsymbol{F} = e\boldsymbol{E}_0 e^{i\omega t}, \tag{44,1}$$

где $\boldsymbol{E}_0$ — однородное электрическое поле.

Возмущению (44,1) в гамильтониане отвечает слагаемое вида

$$\hat{H}' = e\boldsymbol{E}_0\boldsymbol{r}e^{i\omega t}. \tag{44,2}$$

Необходимо подчеркнуть, что последующие доказательства справедливы для любой пары величин в гамильтониане, для которых возмущение имеет вид

$$\hat{H}' = (\hat{\xi}\boldsymbol{F}). \tag{44,3}$$

Здесь $\hat{\xi}$ — оператор, отвечающий некоторому параметру ξ. Что же касается допущений об однородности поля и его изменению по гармоническому закону, то всегда можно разложить (44,3) в интеграл Фурье и рассматривать действие каждой гармоники.

Поэтому фактически мы не ограничиваем общности, принимая возмущение вида (44,1).

Возмущение $\hat{H}'$, зависящее от времени, вызывает в системе переходы. В результате в системе поглощается энергия, диссипирующаяся в тепло.

Поглощаемую энергию в единицу времени, т. е. поглощаемую мощность, можно представить в виде

$$Q = \Big\langle \sum_{k>l} \hbar\omega_{kl} w_{lk} - \sum_{l>k'} \hbar\omega_{lk'} w_{lk'} \Big\rangle. \tag{44,4}$$

Первое слагаемое представляет поглощенную, второе — излучаемую (в единицу времени) энергию. Усреднение производится по равновесному распределению Гиббса. Вероятности прямых (с поглощением) и обратных (с излучением) переходов, отнесенные к интервалу частот $d\omega$, согласно (56,9) ч. V равны

$$w_{lk} = \frac{\pi}{2\hbar^2} |H'_{lk}|^2 \delta(\omega - \omega_{kl}), \qquad w_{kl} = \frac{\pi}{2\hbar^2} |H'_{kl}|^2 \delta(\omega - \omega_{lk}).$$

Соответственно

$$Q = \frac{\pi}{2\hbar^2} \Big\{ \sum \hbar\omega_{kl}\rho_l |H'_{kl}|^2 \delta(\omega - \omega_{lk}) - \sum \hbar\omega_{lk}\rho_l |H'_{lk}|^2 \delta(\omega - \omega_{lk}) \Big\}, \tag{44,5}$$

где ρ_l — распределение Гиббса.

---

[1]) Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, «Наука», 1964.

Поскольку суммирование ведется по индексам l и k, можно заменять индексы суммирования. Выполняя эту замену во второй сумме (40,6), получаем

$$Q = \frac{\pi}{2\hbar^2}\left\{\sum \hbar\omega_{kl}\rho_l\,|H'_{lk}|^2\,\delta(\omega-\omega_{kl}) - \sum \hbar\omega_{kl}\rho_k\,|H'_{lk}|^2\,\delta(\omega-\omega_{kl})\right\} =$$

$$= \frac{\pi}{2\hbar^2}\sum \hbar\omega_{kl}\,|H'_{lk}|^2\,(\rho_l-\rho_k)\,\delta(\omega-\omega_{kl}) =$$

$$= \frac{\pi}{2\hbar^2 Z}\sum \hbar\omega_{kl}\,|H'_{lk}|^2\,e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}\left(1-e^{-\frac{\varepsilon_k-\varepsilon_l}{kT}}\right)\delta(\omega-\omega_{lk}) =$$

$$= \frac{\pi\omega}{2\hbar Z}\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)\sum |H'_{lk}|^2\,e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}\,\delta(\omega-\omega_{kl}). \quad (44,6)$$

При этом, воспользовавшись присутствием δ-функции, мы положим $\omega'_{kl} = \omega$.

Оказывается, что Q можно связать с временно́й коррелятивной функцией оператора $\hat{\xi}$, точнее, с фурье-компонентой этой функции. Тогда мы установим связь между диссипируемой мощностью и коррелятивной функцией, т. е. получим искомое обобщение флуктуационно-диссипативной теоремы (см. § 29 гл. IV).

Классическое определение коррелятивной функции следует несколько модифицировать. Действительно, значения оператора в гейзенберговском представлении, взятые в различные моменты времени, вообще говоря, не коммутативны, так что

$$\hat{\xi}(t)\,\hat{\xi}(t+\tau) \neq \hat{\xi}(t+\tau)\,\hat{\xi}(t).$$

С другой стороны, моменты времени t и $t+\tau$ совершенно равноправны. Поэтому естественно определить коррелятивную функцию квантовомеханического оператора, зависящего от времени, для статистической системы как симметризованное выражение

$$\frac{1}{2}\langle\hat{\xi}(t)\,\hat{\xi}(t+\tau)+\hat{\xi}(t+\tau)\,\hat{\xi}(t)\rangle =$$

$$= \frac{1}{2}\,\mathrm{Sp}\,\{\rho_0,\ \hat{\xi}(t)\,\hat{\xi}(t+\tau)+\hat{\xi}(t+\tau)\,\hat{\xi}(t)\} =$$

$$= \frac{1}{2Z}\,\mathrm{Sp}\left\{e^{-\frac{\hat{H}}{kT}},\ \hat{\xi}(t)\,\hat{\xi}(t+\tau)+\hat{\xi}(t+\tau)\,\hat{\xi}(t)\right\}. \quad (44,7)$$

Учитывая зависимость операторов от времени по формуле (31,2) гл. V, можем написать

$$\frac{1}{2}\langle\hat{\xi}(t)\,\hat{\xi}(t+\tau)+\hat{\xi}(t+\tau)\,\hat{\xi}(t)\rangle = \frac{1}{2Z}\sum|\xi_{lk}|^2\,e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}\left(e^{i\omega_{kl}\tau}+e^{-i\omega_{kl}\tau}\right). \quad (44,8)$$

Найдем теперь компоненту Фурье от коррелятивной функции, определенной (44,8).

Имеем, очевидно

$$g_\xi(\omega)=\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{2}\langle\hat{\xi}(t)\,\hat{\xi}(t+\tau)+\hat{\xi}(t+\tau)\cdot\hat{\xi}(t)\rangle\,e^{-i\omega\tau}\,d\tau=$$

$$=\frac{1}{4\pi Z}\sum_{l,\,k}|\,\xi_{lk}\,|^2 e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left(e^{i(\omega_{kl}-\omega)\tau}+e^{-i(\omega_{kl}+\omega)\tau}\right)d\tau=$$

$$=\frac{1}{2Z}\sum_{l,\,k}|\,\xi_{lk}\,|^2 e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}\left[\delta(\omega-\omega_{kl})+\delta(\omega+\omega_{kl})\right].$$

Производя во втором слагаемом замену индексов суммирования, находим окончательно:

$$g_\xi(\omega)=\frac{\left(1+e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)}{2Z}\sum_{l,\,k}e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}|\,\xi_{lk}\,|^2\,\delta(\omega-\omega_{kl}).\qquad(44,9)$$

Мы видим, что диссипируемая мощность выражается через фурье-компоненту коррелятивной функции:

$$Q=\frac{\pi\omega}{\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2kT}\cdot g(\omega).\qquad(44,10)$$

Таким образом, диссипируемая мощность в совершенно произвольной системе полностью определяется коррелятивной функцией, т. е. флуктуативной характеристикой системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия. При этом мы не делали каких-либо предположений о малости флуктуационных отклонений.

Формулу (44,10) можно переписать в другом виде, если заметить, что согласно (43,3) ч. III средняя энергия линейного осциллятора дается формулой

$$\bar{\varepsilon}=\frac{\hbar\omega}{2}\,\mathrm{ctg}\,\frac{\hbar\omega}{2kT}.$$

Поэтому

$$g_\xi(\omega)=\frac{\hbar}{\pi\omega}\,\mathrm{ctg}\,\frac{\hbar\omega}{2kT}\,Q=\frac{2}{\pi}\,\frac{\bar{\varepsilon}}{\omega^2}\,Q.\qquad(44,11)$$

Чтобы установить непосредственную связь полученных результатов с формулой Найквиста (см. § 29 гл. IV), введем коррелятивную функцию для тока в некотором проводнике.

Пусть в проводнике течет ток $j(\omega)$ и при этом происходят произвольные диссипативные процессы.

Если на каждую частицу в теле действует возмущение (44,3), то для диссипируемой мощности имеем

$$Q = \frac{\pi\omega}{2\hbar}\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)\frac{e^2E_0^2}{Z}\sum |r_{lk}|^2 e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}\delta(\omega - \omega_{kl}).$$

Но из определения возмущения (44,3), тока и коррелятивной функции следует, что

$$g_j(\omega) = e^2\omega^2 g_r(\omega).$$

Поэтому, выражая $g_j(\omega)$ через Q, находим

$$g_j(\omega) = \frac{\hbar\omega}{\pi E_0^2}\operatorname{ctg}\frac{\hbar\omega}{2kT}\cdot Q = \frac{\hbar\omega}{2\pi}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2kT}\cdot R(\omega), \tag{44,12}$$

где $R(\omega) = \operatorname{Re} Z(\omega)$ — вещественная часть импеданса, зависящего от частоты.

В классическом пределе $\hbar\omega \ll kT$ выражение (44,12) переходит в обобщенную формулу Найквиста (29,15) гл. IV

$$g_j(\omega) = \frac{kT}{\pi}R(\omega). \tag{44,13}$$

Наряду с формулой (44,1) можно написать выражение, связывающее коррелятивную функцию с мнимой частью диэлектрической проницаемости, если воспользоваться формулой (31,38) гл. IV. Последняя выражает диссипируемую мощность через $\varepsilon^{im}(\omega)$. Таким образом, оказывается, что флуктуативные свойства системы, характеризуемые коррелятивными функциями $g_\xi(\omega)$, полностью определяются функцией $\varepsilon^{im}(\omega)$.