Р.Л.Стратонович

НЕЛИНЕЙНАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1985, с. 480.

Представляет собой единственное в мире систематическое изложение результатов нелинейной неравновесной и флуктуационно-диссипационной термодинамики. Линейная неравновесная термодинамика излагается как небольшая часть единой нелинейной теории. Результаты теории, полученные на основе немногих общих принципов, имеют универсальный характер и могут быть использованы во многих областях физики, а также в физической химии. Их применение проиллюстрировано многочисленными примерами, найдено решение ряда конкретных задач.

Для студентов старших курсов и аспирантов, а также научных работников, занятых в области радиофизики и физической химии.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

В данной книге впервые дается систематическое монографическое изложение нового раздела статистической физики — нелинейной неравновесной и флуктуационно-диссипационной термодинамики. Это направление сформировалось сравнительно недавно: оно развивалось начиная с 1959 г. Ранее созданная теория — линейная неравновесная и флуктуационно-диссипационная термодинамика (1928—1951 гг.) — с принципиальной точки зрения является простым частным случаем новой теории. Несмотря на заглавие «Нелинейная неравновесная термодинамика», изложение результатов линейной неравновесной термодинамики в данной книге не исключается. Подразумевается просто, что это изложение ведется с общих позиций, с позиций теории, не ограниченной условием линейности.

С теоретической точки зрения содержание настоящей книги распадается на три части: на теорию марковских систем, т. е. систем без последействия (§§ 5—14), общую теорию произвольных систем, допускающую последействие (§§ 15—26, 33—35), и теорию открытых систем (§§ 27—32). При отсутствии последействия система описывается феноменологическими уравнениями, которые можно привести к системе уравнений первого порядка. Эти уравнения являются исходными для марковской теории. В общем случае важным объектом немарковской теории являются функции (адмитансы или импедансы), описывающие отклик системы на переменные внешние силовые воздействия. Основной теории предпосланы четыре параграфа (§§ 1—4), в которых излагаются вспомогательные сведения. В книге даются многочисленные иллюстративные примеры применения теоретических результатов к различным электрическим, тепловым, механическим, физико-химическим системам. Наиболее полный анализ конкретных систем удается провести, комбинируя как марковские, так и немарковские методы.

Список литературы, особенно в отношении линейной неравновесной термодинамики, не претендует на полноту.

Автор пользуется случаем выразить благодарность Л. В. Келдышу, В. И. Татарскому и Ю. Л. Климонтовичу за внимание к данной книге и сделанные замечания. Кроме того, автор благодарит В. В. Стратонович и А. В. Толстопятенко за помощь в оформлении рукописи.

ВВЕДЕНИЕ

Поясним сначала, в каком смысле понимается слово «термодинамика», стоящее в заглавии этой книги. Термодииамика в нашем понимании устанавливает универсальные соотношения (относящиеся к статистической физике) между макроскопически измеримыми физическими величинами. Возьмем, например, хорошо известное соотношение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V . \tag{В.1}$$

Входящие в него величины: давление p, объем V, температура T, макроскопически измеримы. Энтропия S, хотя и не является макроскопически измеримой величиной, но известным соотношением $dS = dQ/T$ связана с такими величинами. Поэтому соотношение (1) относится к термодинамике. Это соотношение, как и прочие аналогичные соотнопіеиия для более высоких производных, является следствием из равенств

$$S = -\frac{\partial F\,(T,\,V)}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial F\,(T,\,V)}{\partial V} \tag{В.2}$$

или в общем случае

$$A_\alpha = -\frac{\partial F\,(a)}{\partial a_\alpha}, \tag{В.2а}$$

где $F\,(a)$ — свободная энергия. Равенство (2) содержит в себе термодинамические соотношения типа (1), поэтому оио относится к термодинамике. Свободную энергию F можно считать макроскопически измеряемой. Возьмем теперь такое равенство:

$$w\,(B) = \mathrm{const}\cdot\exp\,[-F\,(B)/kT]. \tag{В.3}$$

Оно связывает макроскопически измеряемую функцию — свободную энергию — с другой макроскопически измеримой функцией — плотностью распределения вероятностей флуктуаций параметра В. Конечно, чтобы наблюдать малые тепловые флуктуации, требуется некоторая усилительная система. Но она является макроскопической, поэтому измерение флуктуаций является макроскопическим, а равенство (3) — термодинамическим.

Возьмем теперь известное равенство, определяющее свободную энергию через статистическую сумму:

$$F = -kT\ln\int\exp\,[-\mathscr{H}\,(q,\,p)/kT]\,dq\,dp. \tag{В.4}$$

Свободная энергия является макроскопически измеряемой, но функция Гамильтона $\mathscr{H}(q, p)$ для систем, изучаемых в статистической физике и содержащих огромное число молекул (порядка постоянной Авогадро), является абстрактным, умозрительным понятием. Ее нельзя считать макроскопически измеряемой. Поэтому равенство (4), как и примеры его применения, строго говоря, относятся не к термодинамике, а к другому разделу статистической физики — статистической физике равновесных состояний и процессов.

До сих пор мы рассматривали соотношения равновесной теории. Сказанное относится и к неравновесной теории. Исходными уравнениями неравновесной термодинамики являются макроскопические феноменологические уравнения

$$dA_\alpha/dt = f_\alpha(A), \qquad \alpha = 1, 2, \ldots,$$

описывающие изменение во времени макроскопически измеряемых параметров $(A_1, A_2, \ldots) \equiv A$. Вывод функций $f_\alpha(A)$ из вида функции Гамильтона не относится к термодинамике, как и расчет свободной энергии при помощи нее. Эта задача относится к статистической кинетике. Однако известные соотношения Онзагера

$$\partial f_\alpha/\partial X_\beta = \partial f_\beta/\partial X_\alpha \tag{B.5}$$

при $A = A^0$ (где A^0 — равновесные значения параметров A, силы $X = X(A)$ определяются равенством $X_\alpha = -\partial S/\partial A_\alpha$) «на все сто процентов» относятся к термодинамике. В самом деле, $f_\alpha(A)$, как и график $A(t)$, являются макроскопически измеряемыми, поэтому (5) устанавливает соотношения между макроскопически измеряемыми величинами. К ней же относятся и флуктуационно-диссипационные теоремы, так как отклик макроскопической системы на макроскопическую силу можно измерить макроскопически, как и корреляторы. Расчет коэффициентов переноса (линейных или нелинейных), исходя из микровзаимодействия молекул, не является задачей неравновесной термодинамики. Не являются ею и вывод и использование кинетического уравнения, скажем, уравнения Больцмана, которое определяется микровзаимодействиями.

Характерной чертой неравновесной термодинамики, как и термодинамики вообще, является универсальность выводимых в ней соотношений. Если менять свойства и характеристики рассматриваемой системы (например, концентрацию молекул, потенциал взаимодействия), то величины и функции, связываемые термодинамическим соотношением, будут меняться, соотношение же останется неизменным. Скажем, $f_\alpha(A)$, $f_\beta(A)$ и $S(A)$ изменятся, однако соотношения Онзагера (5) не изменятся. Этой универсальностью термодинамические соотношения отличаются от некоторых соотношений кинетики. Например, уравнение Больцмана справедливо далеко не всегда, а лишь для короткодействующих сил, не слишком больших плотностей, уравнение Власова справедливо лишь для кулоновских взаимодействий, когда столкновениями можно пренебречь, и т. п.

Универсальность соотношений неравновесной термодинамики обусловлена тем, что для их вывода используются весьма общие предпосылки. Перечислим их.

1. Принцип динамического равновесия, т. е. справедливость распределения Гиббса или микроканонического распределения, формулы (3) и других основных распределений равновесной теории.

2. Обратимость процессов во времени, точнее, инвариантность характеристик флуктуационных процессов при обращении времени, вытекающая из инвариантности функции Гамильтона:

$$\mathscr{H}(q, -p) = \mathscr{H}(q, p).$$

3. Закон причинности. Под этим законом мы понимаем не только постулат, благодаря которому $\delta A(t_1)/\delta h(t_2) = 0$ при $t_2 > t_1$ ($A(t)$ — результат действия непостоянных сил $h(t')$), но и постулат, приводящий к заключениям такого типа: если в какой-либо части системы нет диссипативных элементов, то нет и источников флуктуаций; если в ней нет нелинейных диссипативных элементов, то нет и источников негауссовых флуктуаций.

4. В некоторых задачах используются частные виды симметрий, например, симметрия относительно трехмерных вращений.

Именно обратимость во времени используется для вывода соотношений взаимности Онзагера. Она необходима и для вывода квадратичной флуктуационно-диссипационной теоремы. Использование равновесных распределений и временной обратимости приводит к установлению глобальных, или производящих, равенств, из которых можно получить соотношения для различных степеней нелинейности: линейные соотношения, квадратичные, кубические и т. д.

Название данной книги «Нелинейная неравновесная термодинамика» указывает на основное содержание, но вовсе не означает, что линейная теория полностью исключена из рассмотрения. Линейные соотношения являются простым частным случаем и выводятся на основе общей теории. Перечислим основные результаты линейной неравновесной термодинамики.

1. Соотношения взаимности (Онзагер, 1931), а также их обобщения на системы с последействием (соотношения взаимности немарковской теории).

2. Линейные флуктуационно-диссипационные теоремы (ФДТ) или соотношения (ФДС) (Найквист, 1928; Каллен-Вельтон, 1951).

3. Линейные H-теоремы.

Основные результаты нелинейной теории:

1. Глобальные или производящие равенства (марковские или немарковские).

2. Нелинейные ФДТ (или, что то же, ФДС).

3. Общие (нелинейные) H-теоремы.

4. Результаты, касающиеся способа включения внешних сил в феноменологическое уравнение без сил.

Для нелинейной неравновесной термодинамики по сравнению с линейной характерно, что центр тяжести смещается в область флуктуационно-диссипационных соотношений, связывающих между собой неравновесные характеристики системы и ее флуктуационные (равновесные или неравновесные) характеристики. Дело в том, что такие нефлуктуационные результаты линейной теории, как соотношения взаимности, записанные для характеристик релаксационного процесса, не имеют обобщения в нелинейной области. Если бы соотношения, аналогичные (5), имели место и для более высоких производных, то была бы справедлива формула

$$dA_\alpha/dt = -\partial V(X)/\partial X_\alpha \qquad \text{при } X = X(A), \tag{B.6}$$

аналогичная равенству (2а) и утверждающая потенциальность движения. Здесь $V(X)$ — неравновесный потенциал. Согласно (5) формула (6) справелива для квадратичных потенциалов $V(X)$. Однако для более общих функций $V(X)$ равенство (6) доказать не удается. Более того, имеются примеры, когда оно не справедливо (даже при четных по времени A).

Чисто диссипационных (не затрагивающих флуктуационные характеристики) результатов собственно нелинейной неравновесной термодинамики (т. е. за вычетом линейной) не очень много:

1) нелинейные H-теоремы; теоремы о минимальном производстве энтропии или квазиэнтропии в неравновесном стационарном состоянии (см. §§ 14, 29, пп. 15.8, 26.4, 27.4);

2) результаты, касающиеся включения внешних сил в нефлуктуационное феноменологическое уравнение без сил (см. п. 19.8);

3) соотношения, определяющие величину слабых (порядка kT) внутренних термодинамических сил, возникающих в квадратичных диссипативных элементах системы, чтобы противодействовать детектированию флуктуаций потока. Если в системе имеются квадратичные диссипативные элементы при различных температурах, то эти силы могут привести к относительно малым потокам в системе (см. пп. 24.5, 24.6).

Большинство же соотношений затрагивает как диссипативные, так и флуктуационные свойства системы.

Возможны два варианта записи формул неравновесной термодинамики: 1) энергетический вариант, в котором используется свободная энергия $F(B) = U(B) - TS(B)$ (B — внутренние термодинамические параметры) или внутренняя энергия $U(B)$, и 2) энтропийный вариант, в котором за основу берется энтропия $S(B)$. Двойственность заложена уже в равновесной термодинамике, где имеется два канонических равновесных распределения: распределение Гиббса и микроканоническое. Первое из них приводит к формуле (3), а второе к распределению

$$w(B) = \text{const}\cdot\exp[S(B)/k].$$

При рассмотрении соотношений Онзагера обычно применяется энтропийный вариант и термодинамические силы определяются так: $X_\alpha = \partial S(A)/\partial A_\alpha$. Однако возможен и другой — энергетический — вариант, при котором силы определяются формулой $x_\alpha = \partial F(A)/\partial A_\alpha$

или формулой $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \sum\limits_{\alpha} x_\alpha B_\alpha$. Энергетическим вариантом обычно пользуются при рассмотрении линейной ФДТ.

Мы здесь примем за основу энергетический вариант, но будем упоминать и об энтропийном. Чтобы уменьшить разрыв между двумя вариантами, в энтропийном варианте будем полагать $X_\alpha = -\partial S/\partial A_\alpha$, а не $X_\alpha = \partial S/\partial A_\alpha$. При таком выборе матрица $\partial X_\beta/\partial A_\beta$, как и $\partial x_\alpha/\partial A_\beta$, будет неотрицательно определенной в равновесной точке.

Читателю следует обратить внимание на внутреннее единство теории, единообразие аппарата неравновесной термодинамики, его аналогию с аппаратом равновесной термодинамики. Возьмем, например, термодинамические силы. Впервые эти силы появляются в виде внешних параметров a_α, термодинамически сопряженных с A_α. Затем появляются силы x_α как добавки $a_\alpha - a_\alpha^0$, где a_α^0 — равновесные, а a_α — неравновесные значения внешних параметров. В немарковской теории рассматриваются силы $h(t)$, имеющие тот же смысл, что и x, но уже не постоянные во времени.

Отличительной чертой нелинейной неравновесной термодинамики, как и равновесной, является то, что в ней имеются и точные равенства, и несколько упрощенные асимптотические равенства, справедливые для больших, т. е. макроскопических систем. Например, в равновесной термодинамике точная формула (2.60) связи свободных энергий $F_0(A)$ и $F(a)$ в асимптотическом случае меняется на преобразование Лежандра (2.66). В неравновесной термодинамике точная формула (5.25) связи функций $V(y, B)$ и $R(y, x)$ для больших систем меняется на асимптотическую формулу (5.29). Возможны как точные, так и асимптотические ФДС.

Нелинейная неравновесная термодинамика является сравнительно молодым направлением статистической физики. Если формула Найквиста и соотношение Оизагера впервые были выведены в 1928 и 1931 гг. соответственно, то соотношения нелинейной теории были получены значительно позднее. Первые работы [1, 44, 46] по нелинейной неравновесной термодинамике относятся к 1959, 1960, 1962 гг. В первой из них в числе прочих результатов найдено, как адмитансы выражаются через коммутаторы (квантовый случай), использовано условие временно́й обратимости. Нужно отметить, однако, что полученная в [1] формула, по которой производная от второго момента по внешней силе выражается через квадратичный адмитанс, является неправильной (содержит не все члены). Во второй работе, в частности, найдено двухвременное производящее равенство немарковской теории, а в третьей для случая четных по времени внутренних параметров найдено производящее равенство марковской теории и показано, что нечетные коэффициенты кинетического уравнения могут быть выражены через четные.

В дальнейшем число работ по линейной неравновесной термодинамике значительно возросло. Важной вехой в развитии теории было установление Ефремовым немарковской квадратичной флуктуационно-диссипационной теоремы. С этим и другими результатами теории читатель познакомится в настоящей книге.

Глава 1

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ И РАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. Моменты и корреляторы

1. Моменты и характеристическая функция. Пусть имеются случайные величины $\xi_1, \ldots, \xi_n$, число которых n произвольно и которые имеют совместную плотность распределения вероятностей $w(\xi_1, \ldots, \xi_n)$. Моментом $\langle \xi_{\alpha_1} \ldots \xi_{\alpha_m} \rangle$ называется среднее

$$\langle \xi_{\alpha_1} \ldots \xi_{\alpha_m} \rangle = \int \xi_{\alpha_1} \ldots \xi_{\alpha_n} w(\xi_1, \ldots, \xi_n)\, d\xi_1 \ldots d\xi_n. \tag{1.1}$$

Характеристическая функция $\Theta(iu_1, \ldots, iu_n)$ определяется формулой

$$\Theta(iu_1, \ldots, iu_n) = \left\langle \exp\left(\sum_{\alpha=1}^{n} iu_\alpha \xi_\alpha\right) \right\rangle =$$
$$= \int \exp\left(\sum_{\alpha=1}^{n} iu_\alpha \xi_\alpha\right) w(\xi_1, \ldots, \xi_n)\, d\xi_1 \ldots d\xi_n. \tag{1.2}$$

Используя (1) и (2), нетрудно проверить, что моменты выражаются через характеристическую функцию следующим образом:

$$\langle \xi_{\alpha_1} \ldots \xi_{\alpha_m} \rangle = i^{-m} \left[\frac{\partial \Theta(iu_1, \ldots, iu_n)}{\partial u_{\alpha_1} \ldots \partial u_{\alpha_m}} \right]_{u=0}, \qquad m \geqslant 1. \tag{1.3}$$

Здесь $u = 0$ означает, что $u_1 = 0, \ldots, u_n = 0$.

Если характеристическая функция аналитична в нулевой точке, т. е. в точке, где все $u_\alpha = 0$, то справедлива формула Тейлора

$$\Theta(iu_1, \ldots, iu_n) = 1 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} \sum_{\alpha_1; \ldots, \alpha_m} \left[\frac{\partial^m \Theta}{\partial u_{\alpha_1} \ldots \partial u_{\alpha_m}} \right]_{u=0} u_{\alpha_1} \ldots u_{\alpha_m}.$$

Первый член этого ряда равен единице, поскольку $\Theta(0) = 1$ в силу (2). Учитывая (3), отсюда получим следующую формулу:

$$\Theta(iu_1, \ldots, iu_n) = 1 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{i^m}{m!} \sum_{\alpha_1, \ldots, \alpha_m} \langle \xi_{\alpha_1} \ldots \xi_{\alpha_m} \rangle u_{\alpha_1} \ldots u_{\alpha_m}, \tag{1.4}$$

согласно которой характеристическая функция может быть выражена через моменты. Последней формулой можно пользоваться только тогда, когда все моменты конечны и когда стоящий в правой части ряд сходится.

2. Корреляторы и их связь с моментами. Коррелятор $\langle \xi_{\alpha_1}, \ldots, \xi_{\alpha_m} \rangle$ определяется формулой

$$\langle \xi_{\alpha_1}, \ \ldots, \ \xi_{\alpha_n} \rangle = i^{-m} \left[\frac{\partial^m \ln \Theta(iu)}{\partial u_{\alpha_1} \ldots \partial u_{\alpha_m}} \right]_{u=0}. \tag{1.5}$$

Коррелятор в отличие от момента обладает следующим свойством: он равен нулю, если случайные величины $\xi_{\alpha_1}, \ldots, \xi_{\alpha_m}$ распадаются хотя бы на две группы независимых случайных величин. В самом деле, если случайные величины $\xi_{\alpha_1}, \ldots, \xi_{\alpha_k}$ статистически независимы от $\xi_{\alpha_{k+1}}, \ldots, \xi_{\alpha_m}$, $1 \leqslant k \leqslant m-1$, то плотность распределения вероятностей, а следовательно, и характеристическая функция распадаются на произведение двух функций

$$w(\xi_{\alpha_1}, \ \ldots, \ \xi_{\alpha_m}) = w(\xi_{\alpha_1}, \ \ldots, \ \xi_{\alpha_k})\, w(\xi_{\alpha_{k+1}}, \ \ldots, \ \xi_{\alpha_m}),$$

$$\Theta(iu_{\alpha_1}, \ \ldots, \ iu_{\alpha_m}) = \Theta(iu_{\alpha_1}, \ \ldots, \ iu_{\alpha_k})\, \Theta(iu_{\alpha_{k+1}}, \ \ldots, \ iu_{\alpha_m}).$$

Следовательно,

$$\ln \Theta(v_{\alpha_1}, \ \ldots, \ v_{\alpha_m}) = \ln \Theta(v_{\alpha_1}, \ \ldots, \ v_{\alpha_k}) + \ln \Theta(v_{\alpha_{k+1}}, \ \ldots, \ v_{\alpha_m})$$

и по формуле (5), которую можно записать в виде

$$\langle \xi_{\alpha_1}, \ \ldots, \ \xi_{\alpha_m} \rangle = \frac{\partial^m \ln \Theta(v_{\alpha_1}, \ \ldots, \ v_{\alpha_m})}{\partial v_{\alpha_1} \ldots \partial v_{\alpha_m}}$$

при $v_{\alpha_1} = 0, \ldots, v_{\alpha_m} = 0$, получим, что коррелятор $\langle \xi_{\alpha_1}, \ldots, \xi_{\alpha_m} \rangle$ равен нулю.

Подобно тому, как из (3) вытекала формула (4), теперь из (5) будем иметь

$$\Theta(v_1, \ \ldots, \ v_n) = \exp \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} \sum_{\alpha_1, \ldots, \alpha_m = 1}^{n} \langle \xi_{\alpha_1}, \ \ldots, \ \xi_{\alpha_m} \rangle v_{\alpha_1} \ldots v_{\alpha_m} \right\}. \tag{1.6}$$

Предполагается, что стоящий в экспоненте ряд сходится. Поскольку в левой части (4) и (6) стоит одна и та же функция, правые части этих формул можно приравнять друг другу. Получим

$$1 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} \sum_{\alpha_1, \ldots, \alpha_m = 1}^{n} \langle \xi_{\alpha_1} \ldots \xi_{\alpha_m} \rangle v_{\alpha_1} \ldots v_{\alpha_m} =$$

$$= \exp \left\{ \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \sum_{\beta_1, \ldots, \beta_k = 1}^{n} \langle \xi_{\beta_1}, \ \ldots, \ \xi_{\beta_k} \rangle v_{\beta_1} \ldots v_{\beta_k} \right\}, \tag{1.7}$$

($v_\alpha = iu_\alpha$). Последнее равенство служит производящим равенством для формул связи между моментами и корреляторами. Это означает, что дифференцируя (7) несколько раз по различным компонентам вектора $v = (v_1, \ldots, v_n)$ и приравнивая v нулю, можно получить различные формулы, по которым моменты выражаются через корреляторы.

Однократное дифференцирование по v_α и приравнивание v нулю приведет к тому, что момент $\langle \xi_\alpha \rangle$ совпадет с коррелятором $\langle \xi_\alpha \rangle$, чем объясняется одинаковое обозначение этих величин.

Двукратное дифференцирование дает

$$\langle \xi_{\alpha_1} \xi_{\alpha_2} \rangle = \langle \xi_{\alpha_1}, \xi_{\alpha_2} \rangle + \langle \xi_{\alpha_1} \rangle \langle \xi_{\alpha_2} \rangle. \tag{1.8}$$

После трехкратного дифференцирования и приравнивания v нулю получаем такую формулу:

$$\langle \xi_{\alpha_1} \xi_{\alpha_2} \xi_{\alpha_3} \rangle = \langle \xi_{\alpha_1}, \xi_{\alpha_2}, \xi_{\alpha_3} \rangle + \langle \xi_{\alpha_1}, \xi_{\alpha_2} \rangle \langle \xi_{\alpha_3} \rangle + \\ + \langle \xi_{\alpha_1}, \xi_{\alpha_3} \rangle \langle \xi_{\alpha_2} \rangle + \langle \xi_{\alpha_2}, \xi_{\alpha_3} \rangle \langle \xi_{\alpha_1} \rangle + \langle \xi_{\alpha_1} \rangle \langle \xi_{\alpha_2} \rangle \langle \xi_{\alpha_3} \rangle.$$

Коротко ее можно записать так:

$$\langle \xi_{\alpha_1} \xi_{\alpha_2} \xi_{\alpha_3} \rangle = \\ = \langle \xi_{\alpha_1}, \xi_{\alpha_2}, \xi_{\alpha_3} \rangle + (3) \langle \xi_{\alpha_1}, \xi_{\alpha_2} \rangle \langle \xi_{\alpha_3} \rangle + \langle \xi_{\alpha_1} \rangle \langle \xi_{\alpha_2} \rangle \langle \xi_{\alpha_3} \rangle. \tag{1.9}$$

Здесь коэффициент в скобках обозначает число однотипных слагаемых, отличающихся друг от друга порядком следования индексов.

Далее, имеем формулу

$$\langle \xi_{\alpha_1} \ldots \xi_{\alpha_4} \rangle = \langle \xi_{\alpha_1}, \xi_{\alpha_2}, \xi_{\alpha_3}, \xi_{\alpha_4} \rangle + (3) \langle \xi_{\alpha_1}, \xi_{\alpha_2} \rangle \langle \xi_{\alpha_3}, \xi_{\alpha_4} \rangle + \\ + (4) \langle \xi_{\alpha_1}, \xi_{\alpha_2}, \xi_{\alpha_3} \rangle \langle \xi_{\alpha_4} \rangle + (6) \langle \xi_{\alpha_1}, \xi_{\alpha_2} \rangle \langle \xi_{\alpha_3} \rangle \langle \xi_{\alpha_4} \rangle + \\ + \langle \xi_{\alpha_1} \rangle \langle \xi_{\alpha_2} \rangle \langle \xi_{\alpha_3} \rangle \langle \xi_{\alpha_4} \rangle. \tag{1.10}$$

Характерной чертой формул (9) и (10) является то, что в правой части стоят с коэффициентом единица все возможные члены (не совпадающие в силу симметрии корреляторов и произведений), соответствующие различным разбиениям элементов $\xi_{\alpha_1}, \ldots, \xi_{\alpha_s}$ на подгруппы, причем каждой подгруппе соответствует коррелятор. Этой же чертой обладают и формулы для более высоких моментов $\langle \xi_{\alpha_1} \ldots \ldots \xi_{\alpha_s} \rangle$, $s > 4$, что дает простой рецепт для записи этих формул без использования производящего равенства (7).

Нужно отметить, что указанное правило: по одному разу учитывать все комбинации, дающие несовпадающие члены, действуют и при вычислении (т. е. при выражении их через простые корреляторы) сложных корреляторов. Например,

$$\langle \xi_1 \xi_2, \xi_3 \xi_4 \rangle = \langle \xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4 \rangle + \langle \xi_1, \xi_2, \xi_3 \rangle \langle \xi_4 \rangle + \\ + \langle \xi_1, \xi_2, \xi_4 \rangle \langle \xi_3 \rangle + \langle \xi_1, \xi_3, \xi_4 \rangle \langle \xi_2 \rangle + \langle \xi_2, \xi_3, \xi_4 \rangle \langle \xi_1 \rangle + \\ + \langle \xi_1, \xi_3 \rangle \langle \xi_2, \xi_4 \rangle + \langle \xi_1, \xi_4 \rangle \langle \xi_2, \xi_3 \rangle + \langle \xi_1, \xi_3 \rangle \langle \xi_2 \rangle \langle \xi_4 \rangle + \\ + \langle \xi_1, \xi_4 \rangle \langle \xi_2, \xi_4 \rangle + \langle \xi_2, \xi_3 \rangle \langle \xi_1 \rangle \langle \xi_4 \rangle + \langle \xi_2, \xi_4 \rangle \langle \xi_1 \rangle \langle \xi_3 \rangle. \tag{1.11}$$

Стоящим в правой части членам соответствуют диаграммы, показанные на рис. 1.1. Группы элементов, которые в вычисляемом корреляторе разделены запятой, на диаграммах должны быть связаны.

Указанное правило, которое нетрудно практически освоить, очень полезно при проведении вычислений.

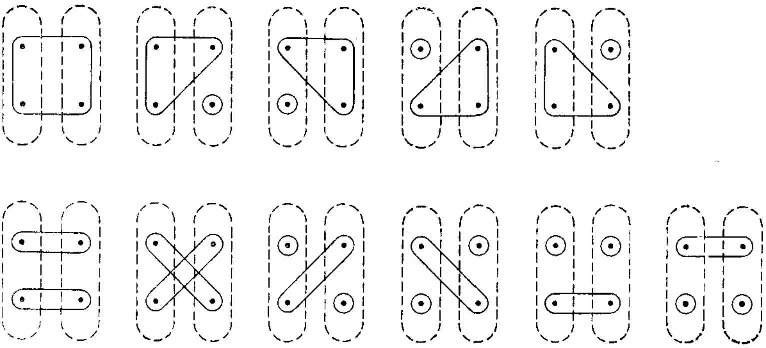

Рис. 1.1

Случайные величины $\xi_1, \ldots, \xi_n$ называются гауссовыми, если все корреляторы, кроме $\langle\xi_\alpha\rangle$, $\langle\xi_\alpha,\ \xi_\beta\rangle$, $\alpha,\ \beta = 1, \ldots, n$, равны нулю. Для них по формуле (6) будет иметь

$$\Theta(v) = \exp\left\{\sum_{\alpha} \langle\xi_\alpha\rangle v_\alpha + {}^1/_2 \sum_{\alpha,\beta} \langle\xi_\alpha,\ \xi_\beta\rangle v_\alpha v_\beta\right\}. \qquad (1.12)$$

Производя преобразование Фурье, обратное преобразованию (2), при помощи (12) для данного случая нетрудно получить

$$w(\xi) = (2\pi)^{-n/2} \det{}^{1/2} \|D_{\alpha\beta}\| \exp\left[-{}^1/_2 \sum_{\alpha,\beta} D_{\alpha\beta}(\xi_\alpha - m_\alpha)(\xi_\beta - m_\beta)\right], \qquad (1.13)$$

где

$$m_\alpha = \langle\xi_\alpha\rangle, \quad \|D_{\alpha\beta}\| = \|\langle\xi_\alpha,\ \xi_\beta\rangle\|^{-1}.$$

Для гауссовых случайных величин формулы (9)—(11), конечно, упрощаются.

3. Моменты и корреляторы в квантовой теории. Предыдущие формулы относились к неквантовому случаю. Переходя к квантовому случаю, нужно отметить, что при этом случайные величины носят операторный характер и в общем случае являются некоммутирующими. Поэтому неквантовому произведению в квантовом случае могут соответствовать различные произведения с различным порядком сомножителей. Отсюда следует, что в квантовом случае моменты, а следовательно, и кумулянты можно вводить по-разному.

Чтобы распространить предыдущие формулы на квантовый случай, следует сначала ввести некоторый принцип упорядочения операторов. Рассмотрим для примера два принципа упорядочения

Первый принцип упорядочения. Условимся операторы $\hat{\xi}_1$, $\hat{\xi}_2$, … …, $\hat{\xi}_n$, где крышка сверху отмечает операторный характер величин, располагать во всех выражениях таким образом, чтобы оператор с меньшим индексом стоял левее оператора с бо́льшим индексом. При этом упорядочении плотность распределения вероятностей и характеристическая функция определяются так:

$$w(\xi_1, \ldots, \xi_n) = \langle \delta(\hat{\xi}_1 - \xi_1) \ldots \delta(\hat{\xi}_n - \xi_n) \rangle \equiv$$
$$\equiv \mathrm{Tr}\,[\delta(\hat{\xi}_1 - \xi_1) \ldots \delta(\hat{\xi}_n - \xi_n)\, \hat{\rho}], \quad (1.14)$$
$$\Theta(v_1, \ldots, v_n) = \langle \exp(v_1 \hat{\xi}_1) \ldots \exp(v_n \hat{\xi}_n) \rangle,$$

где ρ — матрица плотности, описывающая состояние системы.

Из различных вариантов моментов нужно брать моменты с правильным упорядочением, скажем, моменты

$\langle \hat{\xi}_2 \hat{\xi}_3 \rangle$, $\langle \hat{\xi}_1 \hat{\xi}_3 \hat{\xi}_5 \rangle$ и т. п., а не $\langle \hat{\xi}_3 \hat{\xi}_2 \rangle$, $\langle \hat{\xi}_3 \hat{\xi}_1 \hat{\xi}_5 \rangle$.

Формулы (8)—(10) при этом сохраняют свое значение. Остаются справедливыми также формулы типа (11).

Второй принцип — симметризационное упорядочение. Теперь вместо второй формулы (14) определим характеристическую функцию таким образом:

$$\Theta(v_1, \ldots, v_n) = \left\langle \exp\left(\sum_{\alpha=1}^{n} v_\alpha \hat{\xi}_\alpha\right)\right\rangle. \quad (1.15)$$

Подставляя (15) в формулу (3), получаем выражения

$$\langle \hat{\xi}_\alpha \hat{\xi}_\beta \rangle^{(s)} = {}^1/_2 \langle \hat{\xi}_\alpha \hat{\xi}_\beta + \hat{\xi}_\beta \hat{\xi}_\alpha \rangle,$$
$$\langle \hat{\xi}_\alpha \hat{\xi}_\beta \hat{\xi}_\gamma \rangle^{(s)} = {}^1/_6 \langle \hat{\xi}_\alpha \hat{\xi}_\beta \hat{\xi}_\gamma + \hat{\xi}_\alpha \hat{\xi}_\gamma \hat{\xi}_\beta + \hat{\xi}_\beta \hat{\xi}_\alpha \hat{\xi}_\gamma +$$
$$+ \hat{\xi}_\beta \hat{\xi}_\gamma \hat{\xi}_\alpha + \hat{\xi}_\gamma \hat{\xi}_\alpha \hat{\xi}_\beta + \hat{\xi}_\gamma \hat{\xi}_\beta \hat{\xi}_\alpha \rangle, \quad (1.16)$$

. . . .

называемые симметризованными моментами. Индекс (s) в левых частях равенств (16) указывает, что моменты соответствуют симметризационному упорядочению.

Для данного принципа упорядочения, как и для каждого другого принципа, справедливы все формулы неквантовой теории.

Разумеется, возможны и другие принципы упорядочения.

§ 2. Некоторые результаты равновесной статистической термодинамики

1. Энтропия и свободная энергия. Рассмотрим физическую систему S, которая в неквантовом случае характеризуется функцией Гамильтона $\mathscr{H}(z)$. Здесь $z = (q, p) = (q_1, \ldots, q_n, p_1, \ldots, p_n)$ — динамические переменные, т. е. совокупность координат и импульсов системы S. Равновесное распределение вероятностей в фазовом пространстве обозначаем через $w(z)$.

Средняя функция Гамильтона называется внутренней энергией:

$$U = \langle \mathscr{H}(z) \rangle \equiv \int \mathscr{H}(z)\, w(z)\, dz. \quad (2.1)$$

Энтропия состояния определяется формулой

$$S = -k \int w(z) \ln [w(z)]\, dz \quad (2.2)$$

и является мерой неопределенности, имеющейся в системе, мерой суммарного статистического разброса. В (2) $k \equiv k_Б$ — постоянная Больцмана.

Формула (2) является неквантовой и оставляет неопределенной аддитивную постоянную.

Выражение

$$F = U - TS \tag{2.3}$$

называется свободной энергией или, если желательно пользоваться одним словом, фринергией (от слов «free», что по-английски значит «свободный», и «energy»).

Согласно (1), (2) последнюю формулу можно записать в виде

$$F(T) = \int [\mathscr{H}(z) + kT \ln w(z)]\, w(z)\, dz. \tag{2.4}$$

В статистической физике известно два равновесных распределения вероятностей: каноническое распределение Гиббса

$$w(z) = C_1 \exp[-\mathscr{H}(z)/kT], \qquad C_1^{-1} = \int \exp[-\mathscr{H}/kT]\, dz \tag{2.5}$$

и микроканоническое распределение

$$w(z) = C_2 \delta(\mathscr{H}(z) - E), \quad C_2^{-1} = \int \delta(\mathscr{H}(z) - E)\, dz. \tag{2.6}$$

Если система S является большой и сложной, т. е. состоящей из очень большого числа молекул, атомов, ионов и т. п., то к ней применимы обе формулы, (5) и (6). Любое из этих распределений приводит к одному и тому же распределению для подсистемы S_1, малой по сравнению с системой S.

Если же система S мала и несложна и находится в тепловом контакте с какими-то окружающими системами, имеющими температуру T и в совокупности носящими название термостат, то для S справедлива лишь одна формула — (5). Если в рассматриваемую систему включить термостат, то снова можно пользоваться обоими распределениями, (5) и (6).

Вследствие возможности пользоваться любой из указанных формул, возможны два варианта теории: гиббсов, или энергетический, вариант и микроканонический, или энтропийный, вариант. Условно будем считать гиббсов вариант основным, а энтропийный — модифицированным.

В гиббсовом варианте, подставляя (5) в (4), после сокращений получаем

$$F = -kT \ln \int \exp[-\mathscr{H}(z)/kT]\, dz. \tag{2.7}$$

В микроканоническом варианте формулу (6) удобно заменить приближенной

$$w(z) = C_\varepsilon \vartheta_\varepsilon(\mathscr{H}(z) - E), \qquad C_\varepsilon^{-1} = \int \vartheta_\varepsilon(\mathscr{H}(z) - E)\, dz, \tag{2.8}$$

где ε — малое число и

$$\vartheta_\varepsilon(x) = \begin{cases} 1 \text{ при } |x| \leqslant \varepsilon, \\ 0 \text{ при } |x| > \varepsilon. \end{cases}$$

Подставляя (8) в (4), находим $F = E - TS$, где

$$S = k \ln \int \vartheta_\varepsilon (\mathscr{H}(z) - E)\, dz = -k \ln C_\varepsilon. \qquad (2.9)$$

Вследствие неопределенности аддитивной константы в (2) и (9), свободная энергия F определена с точностью до члена $\mathrm{const}\cdot T$, причем константа может зависеть от ε.

2. Термодинамические параметры. Первый закон термодинамики. Любые функции $B_\alpha(z)$ от динамических переменных, имеющие макроскопический характер, по определению являются случайными внутренними термодинамическими параметрами. Их средние значения $\langle B_\alpha(z)\rangle \equiv A_\alpha$ называются средними внутренними термодинамическими параметрами. В некоторых случаях внутренние параметры имеют смысл параметров порядка. Внешними термодинамическими параметрами называются параметры, от которых может зависеть равновесное распределение вероятностей $w(z)$ в фазовом пространстве.

Предположим, что функция Гамильтона $\mathscr{H}(z, a)$ зависит от параметров $a = (a_1, \ldots, a_r)$. Подставляя эту функцию в (5), приходим к выводу, что в гиббсовом варианте внешними термодинамическими параметрами являются параметры $T, a_1, \ldots, a_r$, а в микроканоническом варианте — параметры $E, a_1, \ldots, a_r$.

Пусть в гиббсовом варианте внешние параметры несколько изменяются. Их малые приращения обозначим через $dT, da_1, \ldots, da_r$. Изменение параметров приведет к такому изменению функции Гамильтона:

$$\delta\mathscr{H}(z, a) = \sum_{\alpha=1}^{r} (\partial\mathscr{H}(z, a)/\partial a_\alpha)\, da_\alpha. \qquad (2.10)$$

Найдем вызванное приращениями параметров изменение свободной энергии:

$$dF = -kTd \ln \int \exp[-\mathscr{H}(z, a)/kT]\, dz - \\ - k\,dT \cdot \ln \int \exp[-\mathscr{H}(z, a)/kT]\, dz. \qquad (2.11)$$

Очевидно, имеем

$$d \ln \int \exp(-\mathscr{H}/kT)\, dz = \\ = \left[\int \exp(-\mathscr{H}/kT)\, dz\right]^{-1} \int \exp(-\mathscr{H}/kT) \left[\frac{\mathscr{H}}{kT^2} dT - \frac{\delta\mathscr{H}}{kT}\right] dz.$$

В силу (5) правую часть этого равенства можно записать в виде

$$\int \left[\frac{\mathscr{H}}{kT^2} dT - \frac{\delta\mathscr{H}}{kT}\right] w(z)\, dz = \frac{U}{kT^2} dT - \frac{\langle\delta\mathscr{H}\rangle}{kT}.$$

Учитывая последние равенства, а также (10), приращение (11) запишем так:

$$dF = (F - U)\, T^{-1} dT + \sum_{\alpha=1}^{r} \langle\partial\mathscr{H}(z, a)/\partial a_\alpha\rangle\, da_\alpha. \qquad (2.12)$$

Удобно ввести обозначения

$$-\partial\mathscr{H}(z,\ a)/\partial a_\alpha = B_\alpha(z,\ a), \quad \langle B_\alpha\rangle = A_\alpha, \tag{2.13}$$

причем $B_\alpha(z)$ являются случайными, а A_α средними внутренними параметрами. Тогда (12) примет вид

$$dF = -S\,dT - \sum_{\alpha=1}^{r} A_\alpha da_\alpha. \tag{2.14}$$

Здесь первый член в правой части упрощен в соответствии с (3).

Используя (3), из (14) можно найти приращение внутренней энергии

$$dU = T\,dS - \sum_{\alpha=1}^{r} A_\alpha\, da_\alpha. \tag{2.15}$$

Равенства (14), (15) справедливы для равновесных процессов, поскольку было использовано равновесное распределение (5). Для равновесного процесса $T\,dS$ — не что иное, как пришедшая в систему теплота dQ. Поэтому (15) можно записать также в известной форме

$$dQ = dU + \sum_{\alpha=1}^{r} A_\alpha\, da_\alpha. \tag{2.16}$$

Любое из равенств (14), (15), (16) выражает первый закон термодинамики.

Из последних равенств можно получить различные следствия, в частности, из (14) имеем такие формулы:

$$S(T,\ a) = -\partial F(T,\ a)/\partial T; \quad A_\alpha(T,\ a) = -\partial F(T,\ a)/\partial a_\alpha, \tag{2.17}$$

$\alpha = 1,\ \ldots,\ r$. Равенства такого типа называются уравнениями состояния.

3. Второй закон термодинамики. До сих пор рассматривались только равновесные состояния и процессы. Нужно отметить, однако, что формулы (1)—(3) справедливы также и для неравновесных состояний, а формула (16), выражающая, по существу, закон сохранения энергии, справедлива для любых, в том числе неравновесных, процессов.

Закономерности протекания неравновесных процессов устанавливает второй закон термодинамики. Дадим несколько его формулировок, относящихся к различным процессам.

Первая формулировка: при отсутствии теплообмена, т. е. при $dQ = 0$, невозможны процессы, сопровождающиеся уменьшением энтропии, т. е. процессы, для которых $dS < 0$.

Вторая (общая) формулировка: возможны лишь процессы, при которых

$$dS \geqslant dQ/T, \tag{2.18}$$

причем знак равенства относится к равновесным процессам. Поясним, что равновесным процессом называется процесс, для которого промежуточными состояниями являются состояния термодинамического равновесия.

Если подставить (16) в (18), то получим

$$dU - T\,dS \leqslant - \sum_{\alpha=1}^{r} A_\alpha\, da_\alpha. \qquad (2.19)$$

Для изотермических процессов, когда $dT = 0$, в силу (3) имеем

$$dU - T\,dS = dF + S\,dT = dF.$$

Поэтому (19) принимает вид

$$dF \leqslant - \sum_{\alpha=1}^{r} A_\alpha\, da_\alpha.$$

Отсюда вытекает *третья формулировка*: в случае изотермического процесса, при котором все промежуточные состояния имеют одну и ту же температуру T, свободная энергия не может возрастать, если к тому же все внешние параметры a_α постоянны.

4. Характеристическая функция внутренних параметров и свободная энергия. Назовем внешние параметры натуральными, если $\ln w_0(z)$ ($w_0(z)$ — распределение Гиббса) линейно зависит от них. Из (5) видно, что T не является натуральным параметром, но натуральным является T^{-1} или $\beta = (kT)^{-1}$. Предположим, что параметры $a = (a_1, \ldots, a_r)$ являются натуральными. Тогда в силу первой формулы (13) функцию Гамильтона можно записать в виде

$$\mathscr{H}(z,\ a) = \mathscr{H}_0(z) - \sum_{\alpha} B_\alpha(z)\, a_\alpha \equiv \mathscr{H}_0(z) - B(z)\, a, \qquad (2.20)$$

где $\mathscr{H}_0(\mathbf{z})$ — некоторая функция. Подставляя (20) в (7), находим

$$\exp[-\beta F(a)] = \int \exp[-\beta\mathscr{H}_0(z) + \beta a B(z)]\, dz. \qquad (2.21)$$

Здесь мы отметили, что F зависит от a.

Учитывая (5) при функции Гамильтона (20), найдем характеристическую функцию внутренних параметров

$$\Theta(v) = \int \exp[vB(z)]\, w_0(z)\, dz =$$
$$= \left[\int \exp(-\beta\mathscr{H}_0 + \beta a B)\, dz\right]^{-1} \int \exp[-\beta\mathscr{H}_0(z) + (\beta a + v)\, B(z)]\, dz. \qquad (2.22)$$

Принимая во внимание формулу (21), один раз поменяв a на $a + kTv$, а другой раз — без изменения, запишем (22) в виде

$$\Theta(v) = \exp[-\beta F(a + kTv) + \beta F(a)]. \qquad (2.23)$$

Итак, мы получили, что характеристическая функция, описывающая равновесные флуктуации случайных внутренних параметров, выражается через свободную энергию как функцию натуральных внешних параметров. Благодаря этому, через свободную энергию $F(a)$ можно выразить как равновесные моменты (по формуле (1.3)), так и корреляторы (по формуле (1.5)) случайных внутренних параметров.

Так, подставляя (23) в (1.5), получаем выражения для корреляторов

$$\langle B_{\alpha_1}, \ \ldots, \ B_{\alpha_m}\rangle = -\beta\left[\frac{\partial^m F(a+kTv)}{\partial v_{\alpha_1}\ldots\partial v_{\alpha_m}}\right]_{v=0}$$

или

$$\langle B_{\alpha_1}, \ \ldots, \ B_{\alpha_m}\rangle = -(kT)^{m-1}\frac{\partial^m F(a)}{\partial a_{\alpha_1}\ldots\partial a_{\alpha_m}}. \qquad (2.24)$$

В частности, если здесь положить $m = 1$, то получим вторую формулу (17). Если же положить $m = 2$, будем иметь

$$\langle B_\alpha, \ B_\beta\rangle = -kT\partial^2 F(a)/\partial a_\alpha \partial a_\beta.$$

Корреляционная матрица $\langle B_\alpha, \ B_\beta\rangle$ неотрицательно определенная, так как

$$\sum_{\alpha, \beta}\langle B_\alpha, \ B_\beta\rangle c_\alpha c_\beta = \left\langle \sum_\alpha B_\alpha c_\alpha, \ \ \sum_\beta B_\beta c_\beta\right\rangle \geqslant 0$$

при любом векторе $c = (c_1, \ \ldots, \ c_r)$. Следовательно, матрица вторых производных $\partial^2 F/\partial a_\alpha \partial a_\beta$ является неположительно определенной. Это значит, что функция $F(a)$ является вогнутой функцией переменных a.

5. Модифицированный термодинамический потенциал. Функция $\mathscr{H}_0(z) \equiv B_0(z)$ является случайным внутренним параметром, как и прочие. К сожалению, по формуле (24) нельзя вычислять корреляторы, включающие этот внутренний параметр. Чтобы вычислять корреляторы функции $B_0(z)$ наравне с прочими параметрами, следует модифицировать теорию предыдущего пункта.

Введем такие обозначения внешних параметров:

$$\alpha_0 = -1/T, \quad \alpha_1 = a_1/T, \ \ldots, \ \alpha_r = a_r/T. \qquad (2.25)$$

Свободную энергию как функцию этих параметров обозначим так:

$$\Gamma(\alpha) = F(T(\alpha_0), a(\alpha))/T(\alpha_0) \quad (\alpha = (\alpha_0, \ \alpha_1, \ \ldots, \ \alpha_r)). \qquad (2.26)$$

При этом равенство (21) примет вид

$$\exp[-\Gamma(\alpha)/k] = \int \exp\left[\sum_{i=0}^{r}\alpha_i B_i(z)/k\right]dz.$$

Здесь параметры α_i обязаны пробегать лишь те значения, при которых интеграл в правой части сходится.

При обозначениях (25), (26) формула Гиббса

$$w_0(z) = \exp[\beta F - \beta\mathscr{H}_0(z) + \beta a B(z)]$$

принимает вид

$$w_0(z) = \exp\left\{k^{-1}\left[\Gamma(\alpha) + \sum_{i=0}^{r}\alpha_i B_i(z)\right]\right\}. \qquad (2.27)$$

Подставляя (27) в формулу

$$\Theta(z) = \int \exp\left[\sum_{i=0}^{r} v_i B_i(z)\right] w_0(z)\,dz,$$

вместо (23) будем иметь

$$\Theta(v) = \exp\,[-\Gamma(\alpha + kv)/k + \Gamma(\alpha)/k].$$

Поэтому применение формулы (1.5) теперь дает

$$\langle B_{i_1}, \ldots, B_{i_m}\rangle = -k^{m-1}\partial\Gamma(\alpha)/\partial\alpha_{i_1}\ldots\partial\alpha_{i_m}. \tag{2.28}$$

Здесь $i_1, \ldots, i_m$ пробегают значения $0, 1, \ldots, r$. Следовательно, эта формула, в отличие от (14), может определять корреляторы, включающие $\mathscr{H}_0(z)$, а следовательно, и энергию (20).

Постоянная Больцмана $k = 1{,}38\cdot 10^{-23}$ Дж/К, входящая в (24) и (28), с макроскопической точки зрения является малой величиной. Благодаря этому равновесные корреляторы $\langle B_{i_1}, \ldots, B_{i_m}\rangle$ внутренних параметров при $m > 1$ являются малыми с макроскопической точки зрения и прогрессивно уменьшаются с ростом m. Чтобы реально наблюдать флуктуации внутренних параметров, нужны усилительные устройства.

Если использовать потенциал Γ вместо свободной энергии, то первый закон термодинамики (14) примет вид

$$d\Gamma = -\sum_{i=0}^{r} A_i\, d\alpha_i \equiv U_0\, d(T^{-1}) - \sum_{i=1}^{r} A_i\, d\alpha_i, \tag{2.29}$$

где $A_0 = U_0 = \langle\mathscr{H}_0\rangle$.

Подставляя $\Gamma = U/T - S = -\sum\limits_{i=0}^{r} A_i\alpha_i - S$ в левую часть равенства (29), будем иметь

$$dS = -\sum_{i=0}^{r} \alpha_i\, dA_i \equiv T^{-1}\, dU_0 - \sum_{i=1}^{r} \alpha_i\, dA_i. \tag{2.30}$$

Справедливость этих формул не ограничена условием натуральных внешних параметров $a_1, \ldots, a_r$.

6. Условная энтропия. Возвратимся к общему случаю, когда внешние параметры не обязательно натуральные. Распределение вероятностей для внутренних параметров $B(z) = (B_1(z), \ldots, B_r(z))$ и аналогично для $(B_0(z), B_1(z), \ldots, B_r(z))$ определяется следующим образом:

$$w(B) = \int \delta(B - B(z))\, w(z)\, dz \tag{2.31}$$

$(\delta(x) = \delta(x_1)\ldots\delta(x_r))$. Равенством

$$w(z\,|\,B) = \delta(B - B(z))\, w(z)/w(B) \tag{2.32}$$

вводится условная плотность распределения вероятностей на гиперповерхности, определяемой равенствами $B(z) = B$, т. е. $B_1(z) = B_1, \ldots, B_r(z) = B_r$.

Условное распределение (32), как можно убедиться подстановкой, удовлетворяет условию нормировки

$$\int w(z\,|\,B)\, dz = 1, \tag{2.33}$$

выполняющемуся в силу (31).

Условное, т. е. соответствующее фиксированным B, распределение (32) определяет условную (т. е. соответствующую фиксированным B) энтропию $S(B)$, подобно тому, как по формуле (2) безусловное распределение $w(z)$ определяло безусловную, т. е. обычную, энтропию. Формула, вводящая условную энтропию

$$S(B) = -k \int w(z|B) \ln [w(z|B)/\delta(B - B(z))]\, dz, \tag{2.34}$$

естественно, напоминает (2).

Найдем связь между условной и безусловной энтропиямн. Для этого введем среднюю условную энтропию

$$S_{z|B} = \langle S(B) \rangle = \int S(B)\, w(B)\, dB. \tag{2.35}$$

Подставляя (34) в (35), получаем

$$S_{z|B} = -k \int dz \int dB\, w(B)\, w(z|B) \ln [w(z|B)/\delta(B - B(z))].$$

Если сюда подставить (32), то будем иметь

$$S_{z|B} = -k \int w(z) \{\ln [w(z)] - \ln [w(B(z))]\}\, dz = S - S_B,$$

где S определяется формулой (2), а S_B — равенством

$$S_B = -k \int w(z) \ln [w(B(z))]\, dz. \tag{2.36}$$

Поскольку

$$\int \delta(B - B(z))\, dB = 1,$$

равенство (36) можно записать так:

$$S_B = -k \int dB \int dz\, \delta(B - B(z))\, w(z) \ln [w(B)],$$

или

$$S_B = -k \int w(B) \ln [w(B)]\, dB$$

в силу (31). Итак, мы получили, что

$$S = S_B + S_{z|B}.$$

Последнее равенство следует интерпретировать следующим образом. Энтропия есть мера неопределенности: S описывает полную статистическую неопределенность, имеющуюся в системе неопределенность динамических переменных; S_B описывает неопределенность значений случайных внутренних параметров B; $S(B)$ описывает неопределенность положения фазовой точки на гиперповерхности $B(z) = B$ при фиксированных B; $S_{z|B}$ описывает среднюю неопределенность точки z на гиперповерхности. Естественно, что неопределенность точки в фазовом пространстве складывается из неопределенности S_B положения гиперповерхности $B(z) = B$ и из неопределенности $S_{z|B}$ положения точки на гиперповерхности.

7. Формулы, определяющие равновесное распределение внутренних параметров. Получим следствия из формулы (34) в двух вариантах.

Гиббсов вариант. В качестве равновесного распределения вероятностей в фазовом пространстве возьмем распределение Гиббса (5), или, что то же самое,

$$w(z) = \exp\left(\frac{F - \mathcal{H}(z)}{kT}\right).$$

Условное распределение (32), имеющее в данном случае вид

$$w(z \mid B) = \exp\{[F - \mathcal{H}(z)]/kT\}\,\delta(B - B(z))/w(B),$$

подставим в (34). Это дает

$$S(B) = -k \int w(z \mid B)\left[\frac{F - \mathcal{H}(z)}{kT} - \ln w(B)\right] dz. \qquad (2.37)$$

В квадратных скобках в подынтегральном выражении члены F/kT, $-\ln w(B)$ не зависят от z. В силу (33) интегрирование их по z дает такие члены: $-F/T + k \ln w(B)$. Остается рассмотреть интеграл от $\mathcal{H}(z)$. Выражение

$$U(B) = \int \mathcal{H}(z)\, w(z \mid B)\, dz \qquad (2.38)$$

есть не что иное, как условная внутренняя энергия, соответствующая фиксированным B. Нетрудно проверить, что если ее доусреднить по B, то получим обычную внутреннюю энергию (1):

$$\int U(B)\, w(B)\, dB = \int \mathcal{H}(z)\, w(z)\, dz \equiv U.$$

Итак, учитывая (38), а также сказанное ранее относительно членов, не зависящих от z, из (37) получаем

$$S(B) = -F/T + U(B)/T + k \ln w(B). \qquad (2.39)$$

Равенство

$$F(B) = U(B) - TS(B), \qquad (2.40)$$

аналогичное (3), определяет условную (т. е. соответствующую фиксированным значениям B) свободную энергию $F(B)$. В силу (40) равенство (39) преобразуется к виду

$$kT \ln w(B) = F - F(B)$$

или

$$w(B) = \exp\{[F - F(B)]/kT\}. \qquad (2.41)$$

Итак, мы получили, что условная свободная энергия точно и полностью определяет равновесное распределение вероятностей внутренних параметров. Поскольку в (41) входит свободная энергия, данный вариант можно называть также фринергетическим или, пользуясь более привычным словом, энергетическим.

Энтропийный вариант. В этом варианте в качестве равновесного распределения возьмем распределение (8), которое при малом ε аппроксимирует микроканоническое распределение (6). При этом в силу (9) формуле (8) можно придать вид

$$w(z) = e^{-S/k} \vartheta^{\varepsilon}(\mathcal{H}(z) - E). \qquad (2.42)$$

Подставляя (42) в (32), а затем (32) в (34), будем иметь

$$S(B) = -k[w(B)]^{-1}\int \ln[-S/k + \ln\vartheta_\varepsilon(\mathscr{H}(z) - E) - \\ - \ln w(B)]\, e^{-S/k}\vartheta_\varepsilon(\mathscr{H}(z) - E)\,\delta(B - B(z))\,dz. \qquad (2.43)$$

Легко видеть, что $\vartheta_\varepsilon \ln\vartheta_\varepsilon$ равно нулю и там, где $\vartheta_\varepsilon = 1$, и там, где $\vartheta_\varepsilon = 0$. Поэтому второй член в квадратных скобках в (43) можно опустить. Члены же $-S/k$ и $-\ln w(B)$ не зависят от z, и их можно вынести за знак интеграла. Учитывая также, что в силу (31)

$$\int e^{-S/k}\vartheta_\varepsilon(\mathscr{H}(z) - E)\,\delta(B - B(z))\,dz = w(B),$$

из (43) получаем $S(B) = S + k\ln w(B)$ или

$$w(B) = \exp\left[\frac{-S + S(B)}{k}\right]. \qquad (2.44)$$

Эта формула справедлива при сколь угодно малых ε.

Видим, что в энтропийном варианте равновесное распределение внутренних параметров определяется условной энтропией. Когда рассматриваемая система мала и находится в контакте с термостатом, из двух полученных формул следует пользоваться только формулой (41). Если же система большая, сложная, то независимо от того, имеется ли контакт с термостатом, можно пользоваться любой из указанных формул, как и любым из распределений (5) и (6). Это значит, что справедливо асимптотическое соотношение

$$[T^{-1}F(B)]_{T=\text{const}} \approx -S(B) + \text{const} \qquad (2.45)$$

при типичных отклонениях $B - B^0$ от равновесия, которые определяются условием $|S(B) - S(B^0)| \sim k$ или $F(B) - F(B^0) \sim kT$. В (45) константы не зависят от B; $S(B) = S(B, T(B))$.

Для сложной системы, т. е. системы со многими степенями свободы, неважно, имеется ли контакт с термостатом, поскольку, если его нет, такая система сама для себя играет роль термостата.

Пример. Рассмотрим идеальный газ, состоящий из N одинаковых одноатомных молекул и находящийся в вертикальном цилиндрическом сосуде, который закрыт сверху поршнем массы m и единичной площади. Предполагается, что поршень может скользить в сосуде без трения. Равновесное положение поршня обеспечивается уравновешиванием веса поршня mg силой давления газа $pS = p = kTn$, т. е. в нашем случае силой kTN/V, где V — объем газа. При свободном движении поршня объем V самопроизвольно меняется, т. е. является внутренним параметром. В то же время координату поршня V можно рассматривать как одну из динамических переменных, это же самое относится к соответствующему импульсу. Несложным расчетом для данной системы нетрудно найти энтропию и внутреннюю энергию, соответствующие фиксированному значению V:

$$S(V, T) = kN\ln V + {}^1\!/_2\,(3N + 1)\,k\ln T + S_0,$$

$$U(V, T) = {}^1\!/_2\,(3N + 1)\,kT + mgV.$$

Отсюда получаем

$$[T^{-1}F(V,\ T)]_{T=T_0} = -kN\ln V + mgT_0^{-1}V + \text{const},$$

где T_0 — равновесное значение температуры, а также

$$S\ (V,\ T\ (V)) = kN\ \ln\ V + {}^1/_2\ (3N + 1)\ k\ \ln\ T\ (V) + S_0.$$

Входящая сюда зависимость $T\ (V)$ определяется условием постоянства энергии $U\ (T,\ V) = \text{const}$, т. е.

$$T - T_0 = -2\ (3N + 1)^{-1}\ k^{-1}\ mg\ (V - V_0)$$

(V_0 — равновесный объем). При типичных флуктуационных отклонениях $V - V_0 \sim N^{-1/2}V_0$ (эта оценка получается из условия $F\ (V,\ T) - F\ (V_0,\ T) \sim kT$) можно не учитывать нелинейных членов разложения энтропии по $V - V_0$. Это дает

$$S(V,\ T(V)) \approx kN\ln V + {}^1/_2(3N+1)\,k\,[\ln T_0 + T_0^{-1}(T - T_0)] + S_0 =$$

$$= kN\ln V + mgT_0^{-1}(V - V_0) + \text{const}.$$

Таким образом, приближенное равенство (45) справедливо, причем отношение отброшенного квадратичного члена к оставленному линейному по порядку величины равно $(V - V_0)/V_0 \sim N^{-1/2}$, т. е. мало при больших значениях N. Следовательно, в данном случае справедливость равенства (45) обусловлена большим числом молекул N.

По аналогии с (26) можно ввести условный потенциал

$$\Gamma\ (B) = F\ (B)/T. \qquad (2.46)$$

При его использовании формула (41) принимает вид

$$w\ (B) = \exp\ \{[\Gamma - \Gamma\ (B)\,]/k\} \qquad (2.47)$$

и становится более похожей на формулу (44) энтропийного варианта. Видим, что формулы (47) и (44) переходят одна в другую при замене $\Gamma \rightleftarrows -S$.

8. Условные термодинамические потенциалы и первый закон термодинамики. Подставляя (34) и (38) в (40), получаем

$$F\ (B) = \int \{\mathscr{H}(z) + kT\ln\,[w\,(z\,|\,B)/\delta\,(B\,(z) - B)]\}\,w\,(z\,|\,B)\,dz. \qquad (2.48)$$

В гиббсовом варианте в результате подстановки распределения (5) в (31) и (32) и сокращения на C_1 будем иметь

$$w\,(z\,|\,B) = \exp\,[-\beta\mathscr{H}\,(z)]/Z\,(B), \qquad (2.49)$$

где

$$Z\ (B) = \int \exp\,[-\beta\mathscr{H}\,(z)]\,\delta\,(B\,(z) - B)\,dz, \qquad \beta = (kT)^{-1}. \qquad (2.50)$$

Если теперь подставить (49) в (48), то после выноса постоянной $-kT\ \ln Z\ (B)$ за знак интеграла и использования (33) найдем

$$F\ (B) = -kT\ln Z\ (B). \qquad (2.51)$$

Это равенство совершенно аналогично равенству

$$F = -kT \ln Z \tag{2.52}$$

для безусловных потенциалов, где

$$Z = \int \exp[-\beta\mathscr{H}(z)]\,dz, \tag{2.53}$$

эквивалентному формуле (7).

Условную статистическую сумму (50) можно трактовать как недоинтегрированную статистическую сумму. Легко видеть, что, интегрируя ее по B, получаем безусловную статистическую сумму (53):

$$Z = \int Z(B)\,dB. \tag{2.54}$$

Из этого равенства вытекает формула связи свободных энергий F и $F(B)$. В самом деле, разрешая (51) и (52) относительно статистических сумм и подставляя полученные равенства в (54), будем иметь

$$\exp(-\beta F) = \int \exp(-\beta F(B))\,dB. \tag{2.55}$$

Вернемся к случаю натуральных внешних параметров, когда гамильтониан имеет вид (20). Подставляя (20) в (50), получаем

$$Z(B) = \exp(\beta aB)\,Z_0(B), \quad aB = \sum_{\alpha=1}^{r} a_\alpha B_\alpha, \tag{2.56}$$

где

$$Z_0(B) = \int \exp[-\beta\mathscr{H}_0(z)]\,\delta(B(z) - B)\,dz. \tag{2.57}$$

Если теперь подставить (56) в (51), то будем иметь

$$F(B) = F_0(B) - aB. \tag{2.58}$$

Здесь

$$F_0(B) = -kT \ln Z_0(B). \tag{2.59}$$

Подстановка (58) в (55) приводит к такой формуле связи свободных энергий:

$$\exp[-\beta F(a)] = \int \exp[\beta aB - \beta F_0(B)]\,dB. \tag{2.60}$$

При чисто мнимых значениях $a = iu$ преобразование (60) или, точнее, соответствующее ему преобразование статистических сумм

$$Z(a) = \int \exp(\beta aB)\,Z_0(B)\,dB$$

является преобразованием Фурье. Нетрудно записать и обратное преобразование.

Условная свободная энергия $F_0(B)$, как видно из (59) и (57), является функцией температуры T и внутренних параметров. Варьируя эти переменные, из указанных формул нетрудно получить

$$dF_0(T, B) = -S_0(T, B)\,dT + \sum_{\alpha=1}^{r} D_\alpha(T, B)\,dB_\alpha \tag{2.61}$$

(использованы также равенства (38) и (40), взятые при $a = 0$). Здесь

$$D_\alpha(T, B) = -kTZ_0^{-1}\int \exp[-\beta\mathscr{H}_0(z)]\,(\partial/\partial B_\alpha)\,\delta(B(z) - B)\,dz;$$

$$S_0(B) = [S(B)]_{a=0}.$$

Поскольку после фиксации параметров B_α эти параметры становятся не случайными и совпадают со своими средними значениями A_α, в (61) вместо B можно писать A:

$$dF_0(T, A) = -S_0(T, A)\,dT + \sum_{\alpha=1}^{r} D_\alpha(T, A)\,dA_\alpha. \qquad (2.62)$$

К равенству типа (62) можно подойти с другой стороны, а именно, используя первый закон термодинамики (14), где безусловная свободная энергия мыслится как функция от T и a. Введем функцию $\bar{F}_0(T, A)$, получаемую из $F(T, a)$ преобразованием Лежандра:

$$\bar{F}_0(T, A) = F(T, a(A)) + Aa(A), \qquad (2.63)$$

где $a(A)$ — зависимость, обратная зависимости $A = -\partial F(a)/\partial a$ (см. (17)). Взяв дифференциал от (63), имеем

$$d\bar{F}_0 = dF + a\,dA + A\,da$$

или, если подставить сюда (14),

$$d\bar{F}_0(T, A) = -S(T, A)\,dT + \sum_{\alpha=1}^{r} a_\alpha(T, A)\,dA_\alpha. \qquad (2.64)$$

Отсюда, в частности, получаем

$$\partial\bar{F}_0(A)/\partial A_\alpha = a_\alpha. \qquad (2.65)$$

Равенство (64) является одной из формулировок первого закона термодинамики. Видим, что оно похоже по своему виду на равенство (62) для условных потенциалов. Здесь имеется не только простое внешнее сходство. Дело в том, что интеграл (60) при относительно больших β (малых $kT = \beta^{-1}$) можно вычислить приближенно методом перевала (скорейшего спуска). При этом в нулевом порядке по малому параметру β^{-1} преобразование (60) обращается в преобразование Лежандра

$$F_0(T, A) \approx F(T, a(A)) + Aa(A). \qquad (2.66)$$

При других обозначениях ($\varkappa$, x, Ψ, Φ вместо β^{-1}, a, F_0, F) это показано в приложении 1. Малость параметра $\varkappa = kT$ для реальных макроскопических систем объясняется тем, что постоянная Больцмана k весьма мала с макроскопической точки зрения.

Когда справедлива асимптотическая формула (66), потенциал $\bar{F}_0(T, A)$ совпадает с $F_0(T, A)$, и из (64), (65) имеем

$$dF_0(T, A) = -S(T, A) + \sum_{\alpha=1}^{r} a_\alpha(T, A)\,dA_\alpha, \qquad (2.67)$$

т. е. в данном приближении $S_0(T, A)$, $D_\alpha(T, A)$ не отличаются от $S(T, A)$, $a_\alpha(T, A)$ и, кроме того,

$$\partial F_0(A)/\partial A_\alpha = a_\alpha. \qquad (2.68)$$

Конечно, равенства (67) и (68) являются неточными и для них можно находить поправочные члены. Если рассматриваемая система является микроскопической, равенства (67), (68) неприменимы.

Из второй формулы (17) и из (68) имеем

$$dA_\alpha = -(\partial^2 F/\partial a_\alpha \partial a_\beta)\, da_\beta, \quad da_\alpha = (\partial^2 F_0/\partial A_\alpha \partial A_\beta)\, dA_\beta.$$

Следовательно, матрицы $-\partial^2 F/\partial a_\alpha\, \partial a_\beta$, $\partial^2 F_0/\partial A_\alpha\, \partial A_\beta$ являются взаимно обратными:

$$\left\| \frac{\partial^2 F_0(A)}{\partial A_\alpha \partial A_\beta} \right\| = -\left\| \frac{\partial^2 F(a)}{\partial a_\alpha \partial a_\beta} \right\|^{-1}. \qquad (2.69)$$

Поскольку матрица $\partial^2 F(a)/\partial a_\alpha \partial a_\beta$ неположительно определенная (см. п. 4), то матрица $\partial^2 F_0(A)/\partial A_\alpha \partial A_\beta$ является неотрицательно определенной. Следовательно,

$$\frac{\partial^2 F_0(A)}{\partial A_\alpha \partial A_\beta} = \text{неотр. опр.}, \quad \frac{\partial^2 F(A)}{\partial A_\alpha \partial A_\beta} = \text{неотр. опр.}, \qquad (2.70)$$

т. е. условные свободные энергии $F_0(A)$, $F(A) = F_0(A) - aA$ в рамках справедливости формулы (68) являются выпуклыми функциями по переменным $A_1, \ldots, A_r$.

9. Функции $S(B)$, $F(B)$ и второй закон термодинамики. Случайные внутренние параметры $B(t)$ как функции от времени являются случайными функциями, т. е. изменяются флуктуационным образом.

Если отсутствует теплообмен системы с окружающей средой, то согласно первой формулировке второго закона термодинамики (п. 3) энтропия не может убывать. Однако флуктуационно изменяющаяся случайная энтропия $S(B(t))$ может убывать на величину порядка k, не более того. В этом заключаются микронарушения второго закона термодинамики.

Если же взять средние значения $A(t) = \langle B(t) \rangle$ в качестве аргументов условной энтропии, то соответствующая энтропия $S(A(t))$ строго не должна убывать. Это выражается неравенством

$$\frac{d}{dt} S(A(t)) = \frac{\partial S}{\partial A} \frac{dA}{dt} \geqslant 0, \qquad (2.71)$$

которое служит формулировкой второго закона термодинамики.

Неравенство (71) справедливо в энтропийном варианте, т. е. когда теплообмен с окружающей средой отсутствует. В случае контакта рассматриваемой системы с термостатом (71) следует поменять на формулу

$$\frac{d}{dt} F(A(t)) = \frac{\partial F}{\partial A} \frac{dA}{dt} \leqslant 0. \qquad (2.72)$$

Данные равенства будут доказаны в дальнейшем (§ 14).

10. Формулы квантовой равновесной статистической термодинамики. Предыдущее рассмотрение относилось к неквантовому случаю. В квантовом случае вместо функции Гамильтона и распределения в фазовом пространстве следует брать оператор Гамильтона $\mathscr{H}$ и матрицу плотности $\hat{\rho}$, которые являются эрмитовыми, причем $\hat{\rho}$ является неотрицательно определенной. Вместо формул (1), (2) будем иметь такие формулы:

$$U = \mathrm{Tr}\,(\hat{\mathscr{H}}\hat{\rho}), \tag{2.73}$$

$$S = -k\,\mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}\ln\hat{\rho}). \tag{2.74}$$

Здесь Tr A означает след, т. е. сумму диагональных элементов матрицы A. Нужно отметить, что в отличие от (2) формула (74) уже не оставляет никакой неопределенности в выборе аддитивной константы.

Формула (3) остается без изменений. Равновесные распределения (5), (6) в квантовом варианте принимают вид

$$\hat{\rho} = C_1 \exp(-\hat{\mathscr{H}}/kT) \quad \left(C_1^{-1} = \mathrm{Tr}\exp(-\hat{\mathscr{H}}/kT)\right); \tag{2.75}$$

$$\hat{\rho} = C_2 \delta(\hat{\mathscr{H}} - E) \quad \left(C_2^{-1} = \mathrm{Tr}\,\delta(\hat{\mathscr{H}} - E)\right). \tag{2.76}$$

Используя (3), (73), (74), (75), тем же способом можно получить формулу

$$F = -kT\ln[\mathrm{Tr}\exp(-\hat{\mathscr{H}}/kT)], \tag{2.77}$$

аналогичную (7).

Случайные внутренние параметры определяются как операторы $\hat{B}_1, \ldots, \hat{B}_r$. Теория, изложенная в п. 2, переносится на квантовый случай путем замены интеграла по фазовому пространству на след. В п. 3 не требуется никаких изменений.

Формулы (23), (24) из п. 4, а также соответствующая формула (28) из п. 5 в квантовом случае несправедливы даже для симметризационного упорядочения, определяемого характеристической функцией типа (1.15). Причиной этого является то обстоятельство, что произведение операторов

$$\exp(-\beta\hat{\mathscr{H}}_0 + \beta a\hat{B})\exp(v\hat{B})$$

в общем случае не равняется экспоненте

$$\exp(-\beta\hat{\mathscr{H}}_0 + \beta a\hat{B} + v\hat{B}),$$

поскольку операторы $\hat{\mathscr{H}}_0$, $\hat{B}_1, \ldots, \hat{B}_r$ в общем случае некоммутативны.

Условная энтропия, рассматриваемая для неквантового случая в п. 6, в квантовом случае не может быть точно и однозначно определена, потому что в квантовой теории отсутствует общее и однозначное понятие условных вероятностей и условной матрицы плотности.

В связи с этим формулы (41), (44) имеют лишь асимптотический неквантовый смысл. Формулы (66), (68) справедливы лишь тогда, когда пренебрегают как флуктуационными, так и квантовыми эффектами. Формулы же (63), (65) справедливы без ограничений.

§ 3. Марковский случайный процесс и описывающее его основное кинетическое уравнение

1. Определение марковского процесса. Пусть $y(t) = (y_1(t), \ldots$ $\ldots, y_r(t))$ есть r-компонентный марковский процесс. Он описывается набором многовременных распределений

$$w(y(t)),\ w(y(t_1),\ y(t_2)),\ \ldots,\ w(y(t_1),\ \ldots,\ y(t_n)),\ \ldots$$

Введем разновременные условные вероятности. Вообще говоря, условное распределение $w(\xi \mid \eta)$, т. е. распределение случайной величины ξ при фиксированной величине η, определяется формулой

$$w(\xi,\ \eta) = w(\xi \mid \eta)\, w(\eta). \tag{3.1}$$

Полагая здесь $\xi = y(t_2)$ и $\eta = y(t_1)$, согласно (1) получаем

$$w(y(t_1),\ y(t_2)) = w(y(t_1))\, w(y(t_2) \mid y(t_1)). \tag{3.2}$$

Далее, полагая $\xi = y(t_3)$, $\eta = (y(t_1),\ y(t_2))$, из (1) будем иметь

$$w(y(t_1), y(t_2), y(t_3)) = w(y(t_1), y(t_2))\, w(y(t_3) \mid y(t_1), y(t_2))$$

или, если использовать также (2),

$$w(y(t_1),\ y(t_2),\ y(t_3)) = \\ = w(y(t_1))\, w(y(t_2) \mid y(t_1))\, w(y(t_3) \mid y(t_1),\ y(t_2)).$$

Аналогичным способом в виде произведения условных вероятностей можно представить $w(y(t_1), \ldots, y(t_4))$ и другие многовременные распределения. Общая формула имеет вид

$$w(y(t_1),\ \ldots,\ y(t_n)) = w(y(t_1))\, w(y(t_2) \mid y(t_1)) \times \\ \times w(y(t_3) \mid y(t_1),\ y(t_2)) \ldots w(y(t_n) \mid y(t_1) \ldots,\ y(t_{n-1})). \tag{3.3}$$

Для определенности предположим, что $t_1 < t_2 < \ldots < t_n$. Марковским называется такой процесс, для которого при любом k справедливо равенство

$$w(y(t_k) \mid y(t_1),\ \ldots,\ y(t_{k-1})) = w(y(t_k) \mid y(t_{k-1})), \tag{3.4}$$

каковы бы ни были $t_1, \ldots, t_k$. Важно лишь, чтобы они были упорядочены, т. е. выполнялось приведенное выше неравенство $t_1 < t_2 < \ldots$ $\ldots < t_k$. Равенство (4) означает, что условная плотность распределения фактически зависит лишь от значения процесса в последний момент времени из тех моментов, которые стоят в условии, т. е. правее вертикальной черты. Поэтому марковский процесс можно назвать также процессом без последействия.

В силу (4) в случае марковского процесса равенство (3) принимает вид

$$w(y(t_1), \ldots, y(t_n)) = w(y(t_1))\, w(y(t_2) \mid y(t_1)) \times$$
$$\times\, w(y(t_3) \mid y(t_2)) \ldots w(y(t_n) \mid y(t_{n-1})) \quad (3.5)$$

при $t_1 < t_2 < \ldots < t_n$.

Мы видим, что в случае марковского процесса многовременные распределения произвольной кратности n определяются одновременным распределением $w(y(t))$ и условной вероятностью $w(y(t) \mid y(t'))$, $t > t'$, носящей название вероятности перехода.

2. Уравнение Смолуховского — Чепмена и следствия из него. Проинтегрируем распределение $w(y(t_1), y(t_2), y(t_3))$ по $y(t_2)$ в бесконечных пределах. При этом получим распределение меньшей кратности

$$\int w(y(t_1), y(t_2), y(t_3))\, dy(t_2) = w(y(t_1), y(t_3)).$$

Теперь представим в форме (5) как трехвременное распределение, стоящее слева под знаком интеграла, так и двухвременное распределение, стоящее в правой части. Отбросив $w(y(t_1))$, получим равенство

$$\int w(y(t_3) \mid y(t_2))\, w(y(t_2) \mid y(t_1))\, dy(t_2) = w(y(t_3) \mid y(t_1)) \quad (3.6)$$

$(t_1 < t_2 < t_3)$, которое называется уравнением Смолуховского—Чепмена. Этому уравнению удовлетворяет вероятность перехода $w(y(t) \mid y(t'))$.

Обозначая $y(t_1) = y^{(1)}$, $y(t_2) = y^{(2)}$, вероятность перехода $w(y(t_2) \mid y(t_1))$ целесообразно записывать так: $w_{t_2 t_1}(y^{(2)} \mid y^{(1)})$, явно указывая, что она является функцией времен t_1 и t_2. При этом уравнение (6) можно переписать в виде

$$\int w_{t_3 t_2}(y \mid y')\, w_{t_2 t_1}(y' \mid y'')\, dy' = w_{t_3 t_1}(y \mid y''), \quad (3.7)$$

где $y = y(t_3)$, $y' = y(t_2)$, $y'' = y(t_1)$.

Введем условную характеристическую функцию

$$\Theta_{t_3 t_2}(iu \mid y') = \int \exp(iu\,\Delta y)\, w_{t_3 t_2}(y \mid y')\, dy \quad (3.8)$$

приращений $\Delta y = y - y' = y(t_3) - y(t_2)$, где $u\Delta y = \sum_{\alpha=1}^{r} u_\alpha \Delta y_\alpha$.

Она представляет собой фурье-преобразование от $w_{t_3 t_2}(y \mid y')$. При помощи обратного преобразования можно выразить $w_{t_3 t_2}(y \mid y')$ через характеристическую функцию:

$$w_{t_3 t_2}(y \mid y') = (2\pi)^{-r} \int \exp[-iu(y - y')]\, \Theta_{t_3 t_2}(iu \mid y')\, du. \quad (3.9)$$

Подставляя (9) в (7), находим

$$(2\pi)^{-r} \int \Theta_{t_3 t_2}(iu \mid y') \exp[-iu(y - y')]\, w_{t_2 t_1}(y' \mid y'')\, du\, dy' = w_{t_3 t_1}(y \mid y'').$$

Нетрудно видеть, что последнее равенство можно записать так:

$$(2\pi)^{-r}\int \Theta_{t_3t_2}(-\partial/\partial y\,|\,y')\exp[-iu(y-y')]\,w_{t_2t_1}(y'\,|\,y'')\,du\,dy' = \\ = w_{t_3t_1}(y\,|\,y'').$$

Будем, в первую очередь, производить интегрирование по u, используя формулу

$$(2\pi)^{-r}\int_{-\infty}^{\infty} e^{iuz}du = \delta(z) \equiv \delta(z_1)\ldots\delta(z_r),$$

представляющую собой известное интегральное представление дельта-функции. После этого будем иметь

$$\int \Theta_{t_3t_2}(-\partial/\partial y\,|\,y')\,\delta(y-y')\,w_{t_2t_1}(y'\,|\,y'')\,dy' = w_{t_3t_1}(y\,|\,y'').$$

Благодаря свойствам дельта-функции интегрирование по y' является тривиальным. Оно дает

$$N_{\partial,\,y}\Theta_{t_3t_2}\left(-\frac{\partial}{\partial y}\,\middle|\,y\right)w_{t_2t_1}(y\,|\,y'') = w_{t_3t_1}(y\,|\,y''). \qquad (3.10)$$

Здесь мы поставили символ $N_{\partial,\,y}$, который отмечает, что дифференцирование производится в последнюю очередь, т. е. что операторы $\partial/\partial y_\alpha$ располагаются левее операторов умножения на y_α.

Полученное равенство (10) совершенно эквивалентно уравнению Смолуховского—Чепмена (7). Если использовать формулу (1.4), дающую представление характеристической функции в виде ряда по моментам, то получим еще одну форму записи уравнения Смолуховского — Чепмена

$$w_{t_2t_1}(y\,|\,y'') + \sum_{m=1}^{\infty}\frac{(-1)^m}{m!}\sum_{\alpha_1,\ldots,\alpha_m=1}^{r}\frac{\partial^m}{\partial y_{\alpha_1}\ldots\partial y_{\alpha_m}}[\langle\Delta y_{\alpha_1}\ldots\Delta y_{\alpha_m}\rangle_y\times \\ \times w_{t_2t_1}(y\,|\,y'')] = w_{t_3t_1}(y\,|\,y''). \qquad (3.11)$$

Здесь индекс y при моментах указывает, что эти моменты являются условными, т. е. берутся при фиксированных $y = y(t_2)$.

3. Основное кинетическое уравнение. Запишем (10) в виде

$$\tau^{-1}[w_{t_3t_1}(y\,|\,y'') - w_{t_2t_1}(y\,|\,y'')] = \\ = \tau^{-1}\left[N_{\partial,\,y}\Theta_{t_3t_2}\left(-\frac{\partial}{\partial y}\,\middle|\,y\right) - 1\right]w_{t_2t_1}(y\,|\,y''), \qquad (3.12)$$

где $\tau = t_3 - t_2 > 0$, и устремим τ к нулю. Предполагая, что предел

$$\Phi_{t_2}(v,\ y) = \lim_{\tau\to 0}\tau^{-1}[\Theta_{t_2+\tau,\ t_2}(v\,|\,y) - 1] \qquad (3.13)$$

существует, из (12) получим уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t_2}w_{t_2t_1}(y\,|\,y'') = N_{\partial,\,y}\Phi_{t_2}\left(-\frac{\partial}{\partial y},\ y\right)w_{t_2t_1}(y\,|\,y''), \qquad (3.14)$$

которое мы называем кинетическим. Этому уравнению удовлетворяет условное распределение $w_{t_2t_1}(y \mid y'')$ как функция от t_2. Допишем очевидное «начальное» условие:

$$w_{t_2t_1}(y \mid y'') = \delta(y - y'') \quad \text{при } t_2 = t_1 \tag{3.15}$$

для найденного дифференциального уравнения. Если известна функция $\Phi_{t_2}(v, y)$ (т. е. оператор кинетического уравнения), то можно найти переходные вероятности как решение уравнения (14) с начальным условием (15). В этом смысле кинетический оператор $L_t = N_{\partial, y}\Phi_t(-\partial/\partial y, y)$ определяет статистику марковского процесса.

Если умножить (14) на $w_{t_1}(y'') = w(y(t_1))$ и проинтегрировать по $y'' = y(t_1)$, то получим, что одновременная плотность распределения $w_t(y) = \int w_{tt_1}(y \mid y'')\, w_{t_1}(y'')\, dy''$ удовлетворяет аналогичному уравнению

$$\frac{\partial w_t(y)}{\partial t} = N_{\partial, y}\Phi_t\left(-\frac{\partial}{\partial y}, y\right) w_t(y). \tag{3.16}$$

Оно также называется кинетическим.

Описанный выше предельный переход при $\tau \to 0$ можно производить также, исходя из уравнения в форме (11). При этом основное кинетическое уравнение (16) будет иметь такой вид:

$$\frac{\partial w_t(y)}{\partial t} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!} \sum_{\alpha_1, \ldots, \alpha_m = 1}^{r} \frac{\partial^m}{\partial y_{\alpha_1} \ldots \partial y_{\alpha_m}} \left[K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(y)\, w_t(y)\right], \tag{3.17}$$

где

$$K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(y) = \lim_{\tau \to 0}\left[\tau^{-1}\langle \Delta y_{\alpha_1} \ldots \Delta y_{\alpha_m} \rangle_y\right]. \tag{3.18}$$

Функция (13) связана с коэффициентами (18) формулой

$$\Phi(v, y) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} \sum_{\alpha_1, \ldots, \alpha_m} K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(y)\, v_{\alpha_1} \ldots v_{\alpha_m}. \tag{3.19}$$

Входящий сюда ряд предполагается сходящимся.

Функции (18) будем называть коэффициентами кинетического уравнения или, короче, коэффициентными функциями. Кинетическое уравнение (17) называется уравнением Фоккера—Планка, если отличны от нуля лишь коэффициенты $K_\alpha(y)$, $K_{\alpha_1\alpha_2}(y)$. Следовательно, оно имеет вид

$$\frac{\partial w(y)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y_\alpha}\left[K_\alpha(y)\, w(y)\right] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y_\alpha \partial y_\beta}\left[K_{\alpha\beta}(y)\, w(y)\right]. \tag{3.20}$$

Суммирование по α и β подразумевается.

Такому же уравнению удовлетворяют и вероятности перехода $w_{t_2t_1}(y \mid y'')$.

4. Стационарный марковский процесс. Случайный процесс называется стационарным, если все многовременные распределения

$$w\,(y\,(t_1),\ \ldots,\ y\,(t_n)) \tag{3.21}$$

не меняются при сдвиге времени, т. е. при замене $t_1,\ \ldots,\ t_n$ на $t_1 + a,\ \ldots,\ t_n + a$. В этом случае (21) зависит фактически лишь от $n - 1$ разности времен, скажем, от $t_2 - t_1 \equiv t_{21},\ \ldots,\ t_n - t_1 \equiv t_{n1}$.

Принимая во внимание формулу (5), видим, что для марковского процесса условие стационарности сводится только к следующим двум требованиям: 1) одновременное распределение $w\,(y\,(t))$ не зависит от t и 2) вероятности перехода $w_{tt'}\,(y \mid y')$ зависят лишь от разности времен $\tau = t - t'$.

Легко видеть, что в стационарном случае характеристическая функция (8) должна зависеть лишь от разности времен, а функция (13) не должна зависеть от времени. Уравнение (14) в стационарном случае принимает вид

$$\partial w_\tau\,(y\,|\,y')/\partial\tau = N_{\partial,\,y}\Phi\,(-\partial/\partial y,\ y)\,w_\tau\,(y\,|\,y'').$$

Оно вместе с начальным условием

$$w_\tau\,(y \mid y'') = \delta\,(y - y'') \quad \text{при } \tau = 0$$

полностью определяет вероятности перехода $w_\tau\,(y \mid y'')$. Уравнение же (16), записанное для стационарного распределения $w_{\text{ст}}$, принимает вид

$$N_{\partial,\,y}\Phi\,(-\partial/\partial y,\ y)\,w_{\text{ст}}\,(y) = 0 \tag{3.22}$$

в силу постоянства $w_{\text{ст}}\,(y)$.

Оно, а также условие нормировки

$$\int w\,(y)\,dy = 1$$

полностью определяют стационарное единовременное распределение $w_{\text{ст}}\,(y)$. Итак, мы видим, что оператор кинетического уравнения, т. е. функция $\Phi\,(v,\ y)$, полностью определяет всю статистику стационарного марковского процесса.

§ 4. Безгранично-делимые законы распределения и марковские процессы

1. Безгранично-делимые распределения. Распределение $w\,(\xi)$ случайной величины ξ называется безгранично-делимым, если эту величину можно представить как сумму $\eta_1 + \eta_2 + \ldots + \eta_n$ сколь угодно большого числа n одинаково распределенных случайных величин η_i. Обозначим через $w_n\,(\eta)$ распределение случайной величины, являющейся одним из n слагаемых. Введем соответствующие характеристические функции

$$\Theta\,(iu) = \int e^{iu\xi} w\,(\xi)\,d\xi, \tag{4.1}$$

$$\Theta_n\,(iu) = \int e^{iu\eta} w_n\,(\eta)\,d\eta. \tag{4.2}$$

Как известно, характеристическая функция суммы независимых случайных величин является произведением характеристических функций слагаемых. В данном случае, поскольку слагаемые одинаково распределены и имеют одинаковую характеристическую функцию, характеристическая функция суммы равна степени характеристической функции слагаемых:

$$\Theta(iu) = [\Theta_n(iu)]^n. \tag{4.3}$$

Вследствие (3) условие безграничной делимости закона распределения $w(\xi)$ сводится к тому, что для него выражение $[\Theta(iu)]^{1/n}$ должно являться характеристической функцией некоторой случайной величины. Это значит, что функция

$$w_n(\eta) = (2\pi)^{-1} \int e^{-iu\eta} [\Theta(iu)]^{1/n} du, \tag{4.4}$$

получаемая обращением по Фурье из (2), должна обладать свойствами плотности распределения вероятностей. Но какие свойства имеет плотность распределения? Неотрицательность и нормированность. Свойство нормированности вытекает из нормированности распределения $w(\xi)$ и из обусловленного этим равенства $\Theta(0) = 1$. В самом деле, из (4) имеем

$$\int w_n(\eta) d\eta = \int du \left[(2\pi)^{-1} \int d\eta\, e^{-iu\eta}\right] [\Theta(iu)]^{1/n} = \int \delta(u) [\Theta(iu)]^{1/n} du,$$

т. е.

$$\int w_n(\eta)\, d\eta = [\Theta(0)]^{1/n} = 1.$$

Остается свойство неотрицательности. Итак, распределение является безгранично-делимым, если соответствующая ему характеристическая функция $\Theta(iu)$ при любом n и η удовлетворяет неравенству

$$\int e^{-iu\eta} [\Theta(iu)]^{1/n} d\eta \geqslant 0.$$

Для безгранично-делимых распределений Колмогоровым установлена следующая теорема. Для того чтобы распределение $w(\xi)$, удовлетворяющее условию

$$\int \xi^2 w(\xi)\, d\xi < \infty, \tag{4.5}$$

было безгранично-делимым, необходимо и достаточно, чтобы логарифм его характеристической функции представлялся в виде

$$\ln \Theta(iu) = i\gamma u + \int_{-\infty}^{\infty} [e^{iuz} - 1 - iuz]\, z^{-2} g(z)\, dz, \tag{4.6}$$

где γ — вещественная постоянная, а $g(z)$ — функция, обладающая свойствами

$$g(z) \geqslant 0, \quad \int_{-\infty}^{\infty} g(z)\, dz < \infty. \tag{4.7}$$

При этом функция $g(z)$ может иметь дельтообразные особенности.

Доказательство этой теоремы для одномерного случая приведено, например, в учебнике [12].

Сказанное выше для одной случайной величины можно обобщить на случай нескольких случайных величин $\xi = (\xi_1, \ldots, \xi_r)$. Разница в том, что в случае многокомпонентного, векторного характера ξ такой же характер будут иметь η и u, а также переменная интегрирования $z = (z_1, \ldots, z_r)$. При этом в (6) под dz следует понимать $dz_1, \ldots, dz_r$, под uz и z^2 следует понимать $\sum\limits_\alpha u_\alpha z_\alpha$ и $\sum\limits_\alpha z_\alpha^2$ соответственно. Равенство (5) при этом, конечно, следует поменять на следующее:

$$\sum_\alpha \int \xi_\alpha^2 w(\xi)\, d\xi < \infty.$$

Мы не будем давать строгого доказательства справедливости разложения (6) в многомерном случае. Однако некоторые соображения по этому поводу приведены в приложении 2.

2. Стационарный процесс с независимыми приращениями. Рассмотрим стационарный процесс $y(t) = (y_1(t), \ldots, y_r(t))$. Он является процессом с независимыми приращениями, если при любых временах $t_1, t_2, \ldots, t_n$, удовлетворяющих неравенству $t_1 < t_2 < \ldots < t_n$, приращения $y(t_2) - y(t_1)$, $y(t_3) - y(t_2), \ldots, y(t_n) - y(t_{n-1})$ являются взаимно статистически независимыми.

Легко понять, что в случае стационарного процесса с независимыми приращениями распределение $w(y(t_2) - y(t_1))$ при $t_2 > t_1$ является безгранично-делимым. В самом деле, приращение $y(t_2) - y(t_1)$ можно представить в виде

$$y(t_2) - y(t_1) = [y(t_1 + \Delta) - y(t_1)] + [y(t_1 + 2\Delta) - y(t_1 + \Delta)] + \ldots + [y(t_2) - y(t_2 - \Delta)], \qquad (4.8)$$

где $\Delta = (t_2 - t_1)/n$, n — любое.

При этом все слагаемые в правой части (8) независимы в силу того, что $y(t)$ есть процесс с независимыми приращениями, и равнораспределены в силу его стационарности. Поэтому характеристическую функцию

$$\Theta_\tau(iu) = \langle \exp\{iu[y(t + \tau) - y(t)]\}\rangle$$

можно представить в виде (6)

$$\ln \Theta_\tau(iu) = i\gamma_\tau u + \int (e^{iuz} - 1 - iuz)\, z^{-2} g_\tau(z)\, dz, \qquad (4.9)$$

где $\tau > 0$; $g_\tau(z)$ удовлетворяет условиям (7).

Из условия независимости приращений находим, что характеристическая функция $\Theta_\tau(iu)$ удовлетворяет уравнению

$$\Theta_{\tau_1+\tau_2}(iu) = \Theta_{\tau_1}(iu)\, \Theta_{\tau_2}(iu). \qquad (4.10)$$

Из этого уравнения вытекает, что логарифм $\ln \Theta_\tau(iu)$ пропорционален τ:

$$\ln \Theta_\tau(iu) = \tau\varphi(iu). \qquad (4.11)$$

Сопоставляя (11) с (9), нетрудно видеть, что γ_τ и $g_\tau(z)$ должны быть пропорциональны τ:

$$\gamma_\tau = \gamma_1\tau, \quad g_\tau(z) = g_1(z)\,\tau. \tag{4.12}$$

Процесс с независимыми приращениями является марковским. В самом деле, рассмотрим приращения

$$\Delta_k = y(t_k) - y(t_{k-1}); \quad \Delta_{k-1} = y(t_{k-1}) - y(t_{k-2}); \quad \ldots; \quad \Delta_2 = y(t_2) - y(t_1)$$

$(t_k > t_{k-1} > \ldots > t_1)$. Имеем

$$y(t_k) = y(t_{k-1}) + \Delta_k; \quad y(t_{k-2}) = y(t_{k-1}) - \Delta_{k-1};$$
$$y(t_{k-3}) = y(t_{k-1}) - \Delta_{k-1} - \Delta_{k-2}; \quad \ldots;$$
$$y(t_1) = y(t_{k-1}) - \Delta_{k-1} - \ldots - \Delta_2. \tag{4.13}$$

Условное распределение $w(y(t_k)\mid y(t_{k-1}))$, следовательно, определяется распределением $w(\Delta_k)$. Добавим к условию фиксированного $y(t_{k-1})$ условие $y(t_{k-2})$, которое в силу второго равенства (13) фиксирует приращение Δ_{k-1}. Но в силу независимости между Δ_k и Δ_{k-1} знание Δ_{k-1} не уточняет Δ_k, а следовательно, и $y(t_k)$. Иначе говоря, вследствие (13) из равенства

$$w(\Delta_k\mid\Delta_{k-1}) = w(\Delta_k)$$

вытекает равенство

$$w(y(t_k)\mid y(t_{k-1}),\ y(t_{k-2})) = w(y(t_k)\mid y(t_{k-1})).$$

То же самое относится и к прочим приращениям. Из равенства

$$w(\Delta_k\mid\Delta_{k-1},\ \ldots,\ \Delta_2) = w(\Delta_k)$$

вследствие (13) вытекает равенство (3.4), которое служит определением марковского процесса. В отличие от общего случая марковского процесса, однако, в случае независимых приращений характеристическая функция (3.8) теряет зависимость от y'.

Перейдем теперь к основному кинетическому уравнению (3.14). Учитывая (11) и (3.8), из (3.13) после предельного перехода $\tau \to 0$ будем иметь

$$\Phi(v) = \varphi(v), \tag{4.14}$$

так что кинетическое уравнение (3.14) принимает вид

$$\partial w_\tau(y\mid y'')/\partial\tau = \varphi(-\partial/\partial y)\,w_\tau(y\mid y'').$$

При этом вследствие (11), (9), (12) имеем

$$\Phi(v) = \varphi(v) = K_\alpha v_\alpha + \int\limits_{-\infty}^{\infty} (e^{vz} - 1 - vz)\,z^{-2} g_1(z)\,dz, \quad \operatorname{Re} v = 0. \tag{4.15}$$

Здесь мы поставили K_α вместо $\gamma_{1\alpha}$. Легко видеть, что это можно сделать, если сопоставить (15) и (3.19). Функция $g_1(z)$, входящая в (15), согласно (7), (12) обязана удовлетворять аналогичным же соотношениям:

$$g_1(z) \geqslant 0, \qquad \int_{-\infty}^{\infty} g_1(z)\,dz \leqslant \infty. \qquad (4.16)$$

Если бы (15), (16) были несправедливы, то какие-то связанные с процессом $y(t)$ законы распределения потеряли бы свою неотрицательность.

3. Произвольные марковские процессы. Вернемся к общему случаю стационарного марковского процесса. Законы распределения приращений $y(t_2) - y(t_1)$ в этом случае, строго говоря, не являются безгранично-делимыми, но они являются приближенно безгранично-делимыми при достаточно малых $\tau = t_2 - t_1$.

Зафиксируем момент времени t_1 и будем менять $t_2 = t_1 + \tau$. Распределению $w_\tau(y \mid y'') = w_{t_2 t_1}(y \mid y'')$ соответствует характеристическая функция $\Theta_\tau(iu \mid y'')$, определяемая формулой (3.8). Зафиксировав некоторое значение τ_0, построим семейство функций

$$\Theta'_\tau(iu \mid y'') = [\Theta_{\tau_0}(iu \mid y'')]^{\tau/\tau_0}. \qquad (4.17)$$

Эти функции формулой типа (3.8) связаны с семейством функций $w'_\tau(y \mid y'')$. Записав обратное преобразование, имеем

$$w'_\tau(y \mid y'') = (2\pi)^{-r} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-iu(y - y'')]\,[\Theta_{\tau_0}(iu \mid y'')]^{\tau/\tau_0}\,du. \qquad (4.18)$$

Поскольку распределение $w_{\tau_0}(y \mid y'')$ не обязано быть безгранично-делимым, функция (18) при $\tau_0/\tau = n$ не обязана быть распределением вероятностей, т. е. не обязана быть неотрицательной. Она не обязана быть неотрицательной и при других значениях τ, кроме значений $\tau = \tau_0, 2\tau_0, 3\tau_0, \ldots$ При этих значениях она обязана быть неотрицательной, поскольку распределение случайной величины $y(t_1 + \tau_0) - y(t_1)$, а также распределение суммы любого числа независимых случайных величин с тем же распределением, что и $y(t_1 + \tau_0) - y(t_1)$, неотрицательны. Напомним, что композиция распределений вероятности есть распределение вероятности.

Перейдя в (17), (18) к пределу $\tau_0 \to 0$, рассмотрим функции

$$\tilde{\Theta}_\tau(iu \mid y'') = \lim_{\tau_0 \to 0} [\Theta_{\tau_0}(iu \mid y'')]^{\tau/\tau_0}, \qquad (4.19)$$

$$\tilde{w}_\tau(y \mid y'') = (2\pi)^{-r} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-iu(y - y'')]\,\tilde{\Theta}_\tau(iu \mid y'')\,du. \qquad (4.20)$$

Если функция (20) непрерывна по τ, то она обязана быть неотрицательной при любом τ. В самом деле, в процессе предельного перехода $\tau_0 \to 0$ точки $\tau = m\tau_0$ (m — натуральное число) будут все плотнее располагаться на полупрямой $\tau > 0$. Какое бы ни было зафиксировано значение $\tau = \tau' > 0$ в (18), расстояние от τ' до ближайшей точки множества $m\tau_0$ (в котором функция $w'_\tau(y \mid y'')$ неотрицательна) будет стремиться к нулю при $\tau_0 \to 0$. Следовательно,

$\tilde{w}_\tau(y\,|\,y'')$ в фиксированной точке τ' неотрицательна в силу ее непрерывности по τ.

Из доказанной неотрицательности функции (20) вытекает и безграничная делимость каждого закона распределения $\tilde{w}_\tau(y\,|\,y'')$ и тот факт, что распределения (20) можно трактовать как вероятности перехода некоторого стационарного процесса $\tilde{y}(t)$ с независимыми приращениями. В самом деле, нетрудно видеть, что функция (19) удовлетворяет условию (10). Данный процесс с независимыми приращениями $\tilde{y}(t)$ можно назвать «касательным» к исходному марковскому процессу $y(t)$ в точке t_1.

Подставляя (19) в (11), найдем функцию (14), соответствующую процессу $\tilde{y}$. Получаем

$$\tilde{\varphi}(iu) = \lim_{\tau_0\to 0} \tau_0^{-1} \ln \Theta_{\tau_0}(iu\,|\,y''). \tag{4.21}$$

Но предел (21) совпадает с пределом (3.13), поэтому

$$\tilde{\varphi}(iu) = \Phi(iu,\ y''). \tag{4.22}$$

Для процесса $\tilde{y}(t)$, как для всякого процесса с независимыми приращениями, справедливы формулы (15), (16). Принимая во внимание (22), эти формулы следует записать так:

$$\Phi(iu, y'') = K_\alpha(y'')\,iu_\alpha + \int_{-\infty}^{\infty} (e^{iuz} - 1 - iuz)\,z^{-2} g(z,\ y'')\,dz, \tag{4.23}$$

где

$$g(z,\ y'') \geqslant 0, \quad \int g(z,\ y'')\,dz < \infty. \tag{4.24}$$

Сказанное выше можно резюмировать таким образом: если марковский процесс таков, что предел (20) существует и функция $\tilde{w}_\tau(y\,|\,y'')$ непрерывна по τ и удовлетворяет условию

$$\int \sum_\alpha y_\alpha^2 \tilde{w}_\tau(y\,|\,y'')\,dy < \infty, \tag{4.25}$$

то соответствующая ему функция $\Phi(iu,\ y'')$, определяющая кинетический оператор, представима в виде (23) при выполнении (24). Справедливо и обратное утверждение: любая функция $g(z,\ y'')$, удовлетворяющая условию (24), определяет марковский процесс, для которого выполняются (23), (25).

ЗАМЕЧАНИЯ ПО ЛИТЕРАТУРЕ К ГЛАВЕ 1

О корреляторах или кумулянтах можно почитать, например, в [35] и [45]. Понятия и основные положения равновесной статистической термодинамики изложены во многих учебниках, в том числе в [29, 33, 69]. В [33] рассматривается случай произвольного числа пар сопряженных термодинамических параметров, которые обозначаются A_i, a_i. Наше обозначение термодинамических параметров заимствовано из этого учебника. Принятая в § 2 трактовка близка к той, которая дана в [63].

Основы теории марковских процессов также изложены во многих учебниках, в том числе в [45], где общее основное кинетическое уравнение записано в виде ряда.

О безгранично-делимых законах распределения можно почитать, скажем, в [12, 75].

Глава 2

ПРОИЗВОДЯЩЕЕ РАВЕНСТВО МАРКОВСКОЙ ТЕОРИИ

§ 5. Кинетический потенциал

1. Определение кинетического потенциала. Согласно формуле (2.24) равновесные единовременные корреляторы внутренних термодинамических параметров, начиная со второго ($m \geqslant 2$), являются малыми с макроскопической точки зрения. Причиной этого является то, что постоянная Больцмана мала с макроскопической точки зрения, а температура T и свободная энергия $F(a)$ имеют макроскопический характер, т. е. T и производные от свободной энергии по a имеют некую «среднюю», не очень большую, не очень маленькую (в макроскопическом понимании) величину. Постоянную Больцмана можно считать малым параметром, который, однако, не является безразмерным.

Переходя от единовременных равновесных корреляторов к многовременным корреляторам

$$\langle B_{\alpha_1}(t_1),\ B_{\alpha_2}(t_2),\ \ldots,\ B_{\alpha_m}(t_m)\rangle, \qquad m \geqslant 2,$$

а также к условным корреляторам приращений

$$\langle B_{\alpha_1}(t_2) - B_{\alpha_1}(t_1),\ \ldots,\ B_{\alpha_m}(t_2) - B_{\alpha_m}(t_1)\rangle_{B(t_1)},$$

естественно предполагать, что все они, как в марковском, так и в немарковском случае, столь же малы, как и единовременные равновесные корреляторы, т. е. имеют тот же порядок:

$$\langle B_{\alpha_1}(t_2) - B_{\alpha_1}(t_1),\ \ldots,\ B_{\alpha_m}(t_2) - B_{\alpha_m}(t_1)\rangle_{B(t_1)} \sim k^{m-1} \tag{5.1}$$

по аналогии с (2.24).

Будем считать равновесные флуктуации $B(t) = (B_1(t), \ldots, B_r(t))$ внутренних термодинамических параметров стационарным марковским процессом. Этот процесс характеризуется коэффициентами (3.18) основного кинетического уравнения (3.17), т. е. коэффициентами

$$K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(B) = \lim_{\tau \to 0} \left[\tau^{-1} \langle \Delta B_{\alpha_1} \ldots \Delta B_{\alpha_m} \rangle_B\right], \tag{5.2}$$

где $\Delta B = B(t + \tau) - B(t_1)$, $B = B(t_1)$.

Считаем, что стоящий в правой части предел существует. При ненулевых, но малых τ из (2) получаем такие оценочные формулы:

$$\langle \Delta B_{\alpha_1} \ldots \Delta B_{\alpha_m} \rangle_B = K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(B)\,\tau + o(\tau). \tag{5.3}$$

Используем формулы

$$\langle \Delta B_{\alpha_1},\ \Delta B_{\alpha_2}\rangle_B = \langle \Delta B_{\alpha_1} \Delta B_{\alpha_2}\rangle_B - \langle \Delta B_{\alpha_1}\rangle_B \langle \Delta B_{\alpha_2}\rangle_B,$$

$$\langle \Delta B_{\alpha_1},\ \Delta B_{\alpha_2},\ \Delta B_{\alpha_3}\rangle_B = \langle \Delta B_{\alpha_1} \Delta B_{\alpha_2} \Delta B_{\alpha_3}\rangle_B - \\ - (3) \langle \Delta B_{\alpha_1} \Delta B_{\alpha_2}\rangle_B \langle \Delta B_{\alpha_3}\rangle_B + (2) \langle \Delta B_{\alpha_1}\rangle_B \langle \Delta B_{\alpha_2}\rangle_B \langle \Delta B_{\alpha_3}\rangle_B,$$

. . . .

обратные формулам (1.8)—(1.10). Подставляя в них (3), получим

$$\langle \Delta B_{\alpha_1},\ \ldots,\ \Delta B_{\alpha_m}\rangle_B = K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(B)\, \tau + o(\tau).$$

Отсюда следует, что коэффициенты кинетического уравнения можно определить не только при помощи моментов, но и при помощи корреляторов:

$$K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(B) = \lim_{\tau \to 0} [\tau^{-1} \langle \Delta B_{\alpha_1},\ \ldots,\ \Delta B_{\alpha_m}\rangle_B]. \tag{5.4}$$

Учтем теперь оценки (1) величины корреляторов, стоящих в правой части равенства (4). Получаем, что коэффициенты (4) малы при $m \geqslant 2$ и прогрессивно уменьшаются с ростом m:

$$K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(B) \sim k^{m-1}, \qquad m \geqslant 1.$$

Видим, что своим порядком величины коэффициенты кинетического уравнения копируют единовременные равновесные корреляторы. Запишем для них формулы

$$K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(B) = (kT)^{m-1} \left[\frac{\partial^m V(y,\ B)}{\partial y_{\alpha_1} \cdots \partial y_{\alpha_m}} \right]_{y=0}, \qquad m \geqslant 1, \tag{5.5}$$

аналогичные формулам (2.24). Эти формулы служат определением равновесного кинетического потенциала $V(y,\ B)$, который, как и свободная энергия в (2.24), носит макроскопический характер. Последнее означает, что потенциал $V(y,\ B)$ и его производные имеют нулевой порядок по k, т. е. не содержат k иначе как в произведении с некоторым большим параметром.

Учитывая (5), кинетический потенциал можно записать в виде разложения Тейлора:

$$V(y,\ B) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} \beta^{m-1} \sum_{\alpha_1,\ \ldots,\ \alpha_m} K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(B)\, y_{\alpha_1} \cdots\ y_{\alpha_m} \tag{5.6}$$

($\beta^{-1} = kT$). Сравнивая (6) с разложением (3.19), находим связь кинетического потенциала с функцией (3.13), которая в отличие от него не носит макроскопического характера. Эта связь такова:

$$\Phi(v,\ B) = \beta V(kTv,\ B). \tag{5.7}$$

В силу данного равенства основное кинетическое уравнение (3.16) принимает вид

$$\frac{\partial w(B)}{\partial t} = N_{\partial, B}\, \beta V \left(-kT \frac{\partial}{\partial B},\ B \right) w(B), \tag{5.8}$$

где $N_{\partial,\, B}$ имеет прежний смысл.

2. Связь кинетического потенциала со свободной энергией. Асимптотическая формула. Единовременное равновесное распределение $w(B)$ внутренних параметров удовлетворяет уравнению (3.22) или, иначе, уравнению

$$N_{\partial,\,B}V\left(-kT\frac{\partial}{\partial B},\ B\right)w_{\text{рав}}(B)=0. \tag{5.9}$$

Используем формулу (2.41), по которой распределение $w(B)$ выражается через свободную энергию. Подставляя (2.41) в (9), получаем

$$N_{\partial,\,B}V\left(-kT\frac{\partial}{\partial B},\ B\right)\exp\left(-\beta F(B)\right)=0. \tag{5.10}$$

Это уравнение позволяет вывести имеющую макроскопический смысл (т. е. не содержащую k) формулу связи между двумя макроскопическими функциями: свободной энергией и кинетическим потенциалом. Рассмотрим производные

$$kT\frac{\partial}{\partial B_\alpha}e^{-\beta F}=-\frac{\partial F}{\partial B_\alpha}e^{-\beta F},$$

$$(kT)^2\frac{\partial^2}{\partial B_{\alpha_1}\partial B_{\alpha_2}}e^{-\beta F}=\left(\frac{\partial F}{\partial B_{\alpha_1}}\frac{\partial F}{\partial B_{\alpha_2}}-kT\frac{\partial^2 F}{\partial B_{\alpha_1}\partial B_{\alpha_2}}\right)e^{-\beta F},$$

$$\begin{aligned}(kT)^3\frac{\partial^3}{\partial B_{\alpha_1}\partial B_{\alpha_2}\partial B_{\alpha_3}}e^{-\beta F}&=\\&=\left(-\frac{\partial F}{\partial B_{\alpha_1}}\frac{\partial F}{\partial B_{\alpha_2}}\frac{\partial F}{\partial B_{\alpha_3}}+kT\,(3)\frac{\partial^2 F}{\partial B_{\alpha_1}\partial B_{\alpha_2}}\frac{\partial F}{\partial B_{\alpha_3}}-\right.\\&\qquad\left.-(kT)^2\frac{\partial^3 F}{\partial B_{\alpha_1}\partial B_{\alpha_2}\partial B_{\alpha_3}}\right)e^{-\beta F},\end{aligned}$$

……

Отсюда видим, что

$$\begin{aligned}\left(-kT\frac{\partial}{\partial B_{\alpha_1}}\right)\cdots\left(-kT\frac{\partial}{\partial B_{\alpha_m}}\right)\exp\left(-\beta F(B)\right)&=\\=\frac{\partial F}{\partial B_{\alpha_1}}\cdots\frac{\partial F}{\partial B_{\alpha_m}}\exp\left(-\beta F(B)\right)+O(k).\end{aligned} \tag{5.11}$$

Учитывая (11), а также формулы

$$\begin{aligned}&\left(-kT\frac{\partial}{\partial B_{\alpha_1}}\right)\cdots\left(-kT\frac{\partial}{\partial B_{\alpha_m}}\right)K_{\alpha_1\ldots\alpha_m}\exp\left(-\beta F(B)\right)=\\&=K_{\alpha_1\ldots\alpha_m}\left(-kT\frac{\partial}{\partial B_{\alpha_1}}\right)\cdots\left(-kT\frac{\partial}{\partial B_{\alpha_m}}\right)\exp\left(-\beta F(B)\right)\left[1+O(k)\right],\end{aligned}$$

после отбрасывания членов порядка k и выше из (10) находим

$$V\left(\partial F(B)/\partial B,\ B\right)=0. \tag{5.12}$$

Это и есть искомая формула, имеющая макроскопический смысл, которая вытекает из принципа динамического равновесия. Правда, она является приближенной, асимптотической. Справедливость ее, как и формулы (2.68), обеспечена относительной малостью постоянной Больцмана. Системы, для которых можно применять асимптотические формулы, должны быть большими макроскопическими, т. е. состоять из огромного числа молекул.

3. Пример: кинетический потенциал для системы с линейной релаксацией и квадратичной свободной энергией. Пусть для рассматриваемой системы справедливы имеющие макроскопический смысл феноменологические уравнения линейной релаксации

$$\dot{A}_\alpha = -\sum_\beta d_{\alpha\beta} A_\beta, \qquad \alpha = 1, \ldots, r. \tag{5.13}$$

Чтобы точка $A = 0$ была устойчивой, необходимо, чтобы матрица $d_{\alpha\beta}$ не имела собственных значений с отрицательной действительной частью. Свободная энергия $F(A)$ в устойчивой точке $A = 0$ должна иметь минимум. Предположим, что она квадратична по A:

$$F(A) = {}^1\!/_2 \sum_{\alpha,\beta} u_{\alpha\beta} A_\alpha A_\beta + \text{const}. \tag{5.14}$$

Кроме того, естественно предположить, что коэффициенты $K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(B)$ при $m \geqslant 3$ равны нулю, так что кинетическое уравнение (3.17) имеет вид уравнения Фоккера—Планка (3.20):

$$\frac{\partial w(B, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial B_\alpha}[K_\alpha(B) w] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial B_\alpha \partial B_\beta}[K_{\alpha\beta}(B) w].$$

Здесь и в дальнейшем подразумевается суммирование по дважды встречающимся индексам.

В этом случае согласно (6) кинетический потенциал имеет вид

$$V(y, B) = K_\alpha(B) y_\alpha + (\beta/2) K_{\alpha\gamma}(B) y_\alpha y_\gamma. \tag{5.15}$$

Из уравнений (13) вытекает, что случайные внутренние параметры изменяются во времени в соответствии с уравнениями Ланжевена

$$\dot{B}_\alpha = -d_{\alpha\beta} B_\beta + \xi_\alpha(t), \tag{5.16}$$

где $\xi_\alpha(t)$ — случайные воздействия, имеющие нулевые средние значения. При этом уравнения (13) можно получить усреднением (16). Учитывая (16), нетрудно найти коэффициенты $K_\alpha(B)$:

$$K_\alpha(B) \equiv \lim_{\tau \to 0} \frac{\langle \Delta B_\alpha \rangle_B}{\tau} = -d_{\alpha\beta} B_\beta. \tag{5.17}$$

Подставляя (17) в (15), получаем

$$V(y, B) = -d_{\alpha\gamma} y_\alpha B_\gamma + {}^1\!/_2 \beta K_{\alpha\gamma}(B) y_\alpha y_\gamma. \tag{5.18}$$

Здесь коэффициенты $K_{\alpha\beta}(B)$ еще не определены. Чтобы их определить, запишем для данного случая уравнение (12). Учитывая, что $\partial F/\partial B_\alpha = u_{\alpha\beta} B_\beta$, и подставляя это выражение вместо y в (18), получаем

$$-d_{\alpha\gamma} u_{\alpha\delta} B_\delta B_\gamma + {}^1\!/_2 \beta K_{\alpha\gamma} u_{\alpha\delta} u_{\gamma\varepsilon} B_\delta B_\varepsilon = 0. \tag{5.19}$$

Обозначим $u_{\alpha\delta} B_\alpha = z_\alpha$, так что $B_\delta = u^{-1}_{\delta\alpha} z_\alpha$. При этом (19) примет вид

$$-d_{\alpha\gamma} z_\alpha u^{-1}_{\gamma\rho} z_\rho + {}^1\!/_2 \beta K_{\alpha\gamma} z_\alpha z_\gamma = 0. \tag{5.20}$$

Дифференцируя (20) по z_α и z_ρ, находим

$$\beta K_{\alpha\rho} = d_{\alpha\gamma} u^{-1}_{\gamma\rho} + d_{\rho\gamma} u^{-1}_{\gamma\alpha}. \tag{5.21}$$

Подставляя (21) в (18), получаем окончательно

$$V(y, B) = d_{\alpha\gamma} y_\alpha (u^{-1}_{\gamma\rho} y_\rho - B_\gamma). \tag{5.22}$$

Видим, что кинетический потенциал, а следовательно, и вся статистика стационарного марковского процесса в рассматриваемом случае определяются двумя матрицами $d_{\alpha\gamma}$ и $u_{\alpha\gamma}$.

4. Изображение кинетического потенциала. Введем вспомогательное распределение

$$w_x(B) = \exp(\beta x B)\, w_{\text{рав}}(B) \Big/ \int \exp(\beta x B')\, w_{\text{рав}}(B')\, dB'. \tag{5.23}$$

Это распределение было бы равновесным, если бы функция Гамильтона была $\mathscr{H}_x(z) = \mathscr{H}(z) - xB(z)$, а не $\mathscr{H}(z)$. При этом свободная энергия была бы

$$F_x(B) = F(B) - xB$$

(это равенство напоминает (2.58)), и по формуле (2.41) равновесное распределение вероятностей имело бы вид

$$w_x(B) = \text{const}\cdot\exp(-\beta F_x(B)) = \text{const}\cdot\exp[-\beta F(B) + \beta x B], \tag{5.24}$$

т. е. совпадало бы с (23). Поскольку же термодинамические силы x_α реально не действуют, то распределение (23) является неравновесным.

Изображение $R(y, x)$ кинетического потенциала $V(y, B)$ определяем как неравновесное среднее:

$$R(y, x) = \int V(y, B)\, w_x(B)\, dB. \tag{5.25}$$

Отметим, что в $R(y, x)$ оба аргумента, y и x, имеют одинаковую размерность. Дело в том, что из (6), если туда подставить (4), видно, что произведение $\beta y_\alpha B_\alpha$ должно быть безразмерным. Из (23) видно, что $\beta x_\alpha B_\alpha$ также является безразмерной величиной. Следовательно, переменные y и x однотипны. В этом состоит отличие изображения $R(y, x)$ от самого кинетического потенциала.

Выведем точную формулу, затрагивающую изображение (25), которая является следствием равенства (10). Умножим (10) на экспоненту $\exp(\beta x B)$. Эта экспонента коммутирует с оператором B (т. е. оператором умножения на B), но не коммутирует с оператором $\partial/\partial B_\alpha$. Эта некоммутативность учитывается формулой

$$\exp(\beta x B)\, f(\partial/\partial B + \beta x) = f(\partial/\partial B)\exp(\beta x B) \tag{5.26}$$

(см. приложение 3, формула (П3.3)). Вследствие (26) имеем

$$\exp(\beta x B)\, N_{\partial, B}\, V(-kT\partial/\partial B, B) = N_{\partial, B}\, V(-kT\partial/\partial B + x, B)\times \\ \times \exp(\beta x B). \tag{5.27}$$

Подставим (27) в равенство (10), умноженное на $\exp(\beta x B)$, и проинтегрируем полученное равенство по B в бесконечных пределах.

В результате этого все производные по B исчезнут. Это значит — исчезнет член с $\partial/\partial B$ в аргументе кинетического потенциала, и мы получим

$$\int V(x,\ B)\exp(\beta x B)\,w_{\text{рав}}(B)\,dB=0.$$

В силу (23) и (25) это равенство можно записать так:

$$R(x,x)=0. \tag{5.28}$$

Покажем, что полученное ранее равенство (12) является асимптотическим приближением к точному равенству (28).

Вследствие малости флуктуаций распределение $w_x(B)$ является весьма острым и сконцентрированным вблизи точки $A(x)=\int Bw_x(B)\,dB$. Поэтому из (25) можно получить приближенное равенство

$$R(y,x)=V(y,A(x))+O(k). \tag{5.29}$$

Здесь $A(x)$ — зависимость, обратная зависимости типа (2.68), т. е. в нашем случае зависимости

$$\partial F(A)/\partial A_\alpha=x_\alpha. \tag{5.30}$$

Вследствие (29), (30) равенство (28) приближенно можно записать так:

$$V(x,A(x))=0$$

или

$$V(\partial F(A)/\partial A,\ A)=0.$$

Последнее равенство есть не что иное, как (12).

Приведем еще несколько полезных соотношений. Подставив (6) в (25), получаем разложение

$$R(y,\ x)=\sum_{m=1}^{\infty}\frac{1}{m!}\beta^{m-1}\varkappa_{\alpha_1\ldots\alpha_m}(x)\,y_{\alpha_1}\ldots y_{\alpha_m}, \tag{5.31}$$

где обозначено

$$\varkappa_{\alpha_1\ldots\alpha_m}(x)=\int K_{\alpha_1\ldots\alpha_m}(B)\,w_x(B)\,dB. \tag{5.32}$$

Функции (32) являются образами коэффициентных функций $K_{\alpha_1\ldots\alpha_m}(B)$.

В заключение этого пункта приведем ряд формул, связанных с равенством (30). Подставляя равенство (2.58), т. е. равенство

$$F(A)=F_0(A)-Aa^0 \tag{5.33}$$

(здесь равновесные значения внешних параметров мы обозначили через a_α^0), в (30), получим

$$x_\alpha+a_\alpha^0=\partial F_0(A)/\partial A_\alpha. \tag{5.34}$$

Если здесь положить $x=0$, то будем иметь

$$a_\alpha^0=\partial F_0(A^0)/\partial A_\alpha^0, \tag{5.35}$$

где через A^0_α обозначены равновесные средние значения внутренних параметров. Переходя к ненулевым x, удобно трактовать $x_\alpha + a^0_\alpha$ как неравновесные значения:

$$x_\alpha + a^0_\alpha = a_\alpha. \tag{5.36}$$

Тогда равенство (34) запишется в форме

$$a_\alpha = \partial F_0 (A)/\partial A_\alpha, \tag{5.37}$$

аналогичной (35). Отметим, что уравнение (2.67) справедливо как для равновесных, так и для неравновесных параметров, т. е. справедливы оба нижеследующих равенства:

$$\begin{gathered} dF_0(A^0) = -S\,dT + a^0_\alpha (T,\ A^0)\,dA^0_\alpha, \\ dF_0(A) = -S\,dT + a_\alpha (T,\ A)\,dA_\alpha. \end{gathered} \tag{5.38}$$

В некоторых случаях $a^0_\alpha = 0$; тогда согласно (36) термодинамические силы x_α совпадают с внешними параметрами a_α.

5. Модифицированный кинетический потенциал. Определять кинетический потенциал формулой (6) или (7) целесообразно в энергетическом (точнее, фринергетическом) варианте теории, когда за исходное берется формула (2.41), выражающая равновесное распределение через свободную энергию. В энтропийном варианте единовременное равновесное распределение по формуле (2.44) определяется через энтропию. В этом случае целесообразно несколько модифицировать определение кинетического потенциала, взяв вместо (7) формулу

$$\Phi\ (v,\ B) = k^{-1} V'\ (kv,\ B).$$

Тем же способом, что и раньше, можно убедиться, что вместо (12) будем иметь такую формулу:

$$V'\ (-\partial S\ (B)/\partial B,\ B) = 0.$$

Изображение $R'\ (X,\ B)$ в данном случае выражается через $V'\ (y,\ B)$ по формуле

$$R'(Y,\ X) = \int V'(Y,\ B)\,w_X(B)\,dB, \tag{5.39}$$

аналогичной (25), где

$$w_X(B) = \text{const}\cdot\exp\,(XB/k)\,w_{\text{рав}}(B) = \text{const}\cdot\exp\,[(S\,(B) + XB)/k]. \tag{5.40}$$

Умножая уравнение (10), которое теперь принимает вид

$$N_{\partial,\,B} V'\left(-k\,\frac{\partial}{\partial B},\ B\right)\exp\,(S\,(B)/k) = 0, \tag{5.41}$$

на $\exp\,(XB/k)$, перенося эту экспоненту слева направо и интегрируя равенство по B, короче, способом, подобным ранее использованному, из (41) можно получить

$$R'\ (X,\ X) = 0. \tag{5.42}$$

Это есть не что иное, как модифицированное равенство (28).

Аналогами равенств (31), (32) служат равенства

$$R'(Y,\ X) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} k^{-m+1} \lambda_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(X) Y_{\alpha_1} \ldots Y_{\alpha_m}, \tag{5.43}$$

где

$$\lambda_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(X) = \int K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(B) w_X(B)\, dB. \tag{5.44}$$

Запишем в заключение аналогичное (29) асимптотическое равенство

$$R'(Y,\ X) = V'(Y,\ \bar{A}(X)) + O(k), \tag{5.45}$$

вытекающее из (39) при острых распределениях $w_X(B)$. Здесь

$$\bar{A}_\alpha(X) = \int B_\alpha w_X(B)\, dB. \tag{5.46}$$

Однако вместо (46) с равным успехом можно взять значения A_α, обращающие в максимум плотность распределения (40), поскольку отличие $\bar{A}_\alpha$ от A_α мало: $A_\alpha - \bar{A}_\alpha = O(k)$. Чтобы найти точку максимума $w_X(B)$, приравняем нулю производную от выражения, стоящего в экспоненте. Получим

$$X_\alpha = -\partial S(A)/\partial A_\alpha. \tag{5.47}$$

Если в качестве $A(X)$ в (45) взята зависимость, обратная зависимости (47), то после замены переменной формулу (45) можно записать в виде

$$V'(Y,\ B) = R(Y,\ -\partial S(B)/\partial B) + O(k). \tag{5.48}$$

Точно так же из (44) приближенно имеем

$$K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(B) = \lambda_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(-\partial S/\partial B)\,[1 + O(k)]. \tag{5.49}$$

Разумеется, из (39) и (44) можно получить и более точные асимптотические равенства, нежели (48), (49).

6. Свойства кинетического потенциала и его изображения. Как кинетический потенциал (6), так и модифицированный потенциал обладают свойствами, которые мы рассмотрим на примере потенциала (6).

Подставляя (2) в (6), получаем

$$V(y,\ B) = \lim_{\tau \to 0} \left\{ \tau^{-1} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} \beta^{m-1} \langle (y_\alpha \Delta B_\alpha)^m \rangle_B \right\}.$$

Это равенство, очевидно, можно записать в такой форме:

$$V(y,\ B) = kT \lim_{\tau \to 0} [\tau^{-1} \langle \exp(\beta y \Delta B) - 1 \rangle_B]. \tag{5.50}$$

Дифференцируя (50) по y_α и y_γ, находим матрицу вторых производных

$$\frac{\partial^2 V(y,\ B)}{\partial y_\alpha\, \partial y_\gamma} = \beta \lim_{\tau \to 0} \{\tau^{-1} \langle \Delta B_\alpha\, \Delta B_\gamma \exp(\beta y \Delta B) \rangle_B\}. \tag{5.51}$$

Используя (51), нетрудно доказать, что при любых y_α данная матрица является неотрицательно определенной и, следовательно, потенциал $V(y, B)$ есть выпуклая функция переменных y. Условием неотрицательной определенности матрицы $V_{\alpha\gamma}$, как известно, является равенство

$$V_{\alpha\gamma} a_\alpha a_\gamma \geqslant 0,$$

которое должно выполняться при любых $a_1, a_2, \ldots$ Для матрицы (51) выражение $V_{\alpha\gamma} a_\alpha a_\gamma$ принимает вид

$$\frac{\partial^2 V(y, B)}{\partial y_\alpha \partial y_\gamma} a_\alpha a_\gamma = \beta \lim_{\tau \to 0} \{\tau^{-1} \langle (a_\alpha \Delta B_\alpha)^2 \exp(\beta y \Delta B) \rangle_B\}. \tag{5.52}$$

Выражение, стоящее в (52) под знаком усреднения, неотрицательно при любых a. Поэтому величина (52) всегда неотрицательна. Это и доказывает неотрицательную определенность матрицы (51) и выпуклость по y кинетического потенциала.

Из доказанной выпуклости вытекает, что описывающий флуктуации урезанный потенциал

$$V_\text{ф}(y, B) = V(y, B) - K_\alpha(B) y_\alpha =$$
$$= \sum_{m=2}^{\infty} \frac{1}{m!} \beta^{m-1} K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(B) y_{\alpha_1} \ldots y_{\alpha_m}, \tag{5.53}$$

который определяется только диффузионными коэффициентами $K_{\alpha\beta}(B)$, $K_{\alpha\beta\gamma}(B)$, ... и который, следовательно, обусловлен отличием флуктуаций от нуля, обладает свойством неотрицательности. В самом деле, выполняются вытекающие из (53) равенства

$$V_\text{ф}(0, B) = 0, \quad \partial V_\text{ф}(y, B)/\partial y_\alpha = 0$$

при $y = 0$. Следовательно, гиперплоскость $y_0 = 0$ в $(r+1)$-мерном пространстве с координатами $y_0, y_1, \ldots, y_r$ касается гиперповерхности $y_0 = V_\text{ф}(y, B)$ (координаты B фиксированы). Вследствие выпуклости последней она лежит по одну сторону от гиперплоскости, а именно — сверху. Это доказывает указанную неотрицательность.

Доказательство можно провести также непосредственно, не используя свойства выпуклости. Из (53) и (50) имеем

$$V_\text{ф}(y, B) = kT \lim_{\tau \to 0} [\tau^{-1} \langle f(y \Delta B) \rangle_B], \tag{5.54}$$

где

$$f(x) = \exp(\beta x) - 1 - \beta x.$$

Из неотрицательности функции $f(x)$ вытекает неотрицательность предела (54).

Свойством выпуклости по y обладает также изображение (31). Учитывая (2) и (32), видим, что функции $\varkappa_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(x)$ можно представить в виде

$$\varkappa_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(x) = \lim_{\tau \to 0} [\tau^{-1} \langle \Delta B_{\alpha_1} \ldots \Delta B_{\alpha_m} \rangle_x], \tag{5.55}$$

где

$$\langle\ldots\rangle_x = \int \langle\ldots\rangle_B w_x(B)\,dB.$$

Подставляя (55) в (31), получаем формулу

$$R(y,\ x) = kT \lim_{\tau\to 0} [\tau^{-1} \langle \exp(\beta y \Delta B) - 1\rangle_x],$$

которая аналогична (50). С ее помощью доказательство выпуклости проводится совершенно аналогично предыдущему. Также аналогично предыдущему можно доказать неотрицательность:

$$R_{\text{ф}}(y,\ x) \geqslant 0 \tag{5.56}$$

обусловленной флуктуациями части изображения

$$R_{\text{ф}}(y,\ x) = \sum_{m=2}^{\infty} \frac{1}{m!} \beta^{m-1} \varkappa_{\alpha_1\ldots\alpha_m}(x)\, y_{\alpha_1}\ldots y_{\alpha_m}, \tag{5.57}$$

которая определяется функциями $\varkappa_{\alpha_1\alpha_2}(x)$, $\varkappa_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}(x)$, ...

§ 6. Следствия из временной обратимости

1. Обратимость функции Гамильтона и единовременного распределения. Равенство (5.12) накладывает некоторое ограничение на кинетический потенциал и, следовательно, на оператор кинетического уравнения. Временная обратимость марковского процесса $B(t)$, который предполагается стационарным, накладывает дальнейшие ограничения на кинетический потенциал.

Рассмотрим, что такое временная обратимость или, иначе говоря, инвариантность относительно обращения времени, т. е. замены t на $\tilde{t} = -t + \text{const}$. Рассматриваемая система S является обратимой во времени, если ее функция Гамильтона $\mathscr{H}(z)$ инвариантна относительно замены переменных $z = (q_1,\ q_2,\ \ldots,\ p_1,\ p_2,\ \ldots)$:

$$\tilde{z} = \varepsilon z = (\varepsilon_1 q_1,\ \varepsilon_2 q_2,\ \ldots,\ \varepsilon_{n+1} p_1,\ \varepsilon_{n+2} p_2,\ \ldots) = \\ = (q_1,\ q_2,\ \ldots,\ -p_1,\ -p_2,\ \ldots).$$

Здесь $\varepsilon_i = 1$ для координат q_i, так как обобщенные координаты предполагаются временно-четными, не меняющими знак при обращении времени. Импульсы же меняют знак и поэтому для них $\varepsilon_i = -1$, $i > n$.

Условие временной обратимости рассматриваемой системы, следовательно, можно записать так:

$$\mathscr{H}(\varepsilon z) = \mathscr{H}(z). \tag{6.1}$$

Это условие означает, что функция Гамильтона четна по импульсам. Оно выполняется в огромном большинстве случаев, но не всегда. Оно несправедливо, например, когда рассматриваемая система находится во внешнем магнитном поле $\boldsymbol{H}$, которое меняет знак при обращении времени. От этого поля функция Гамильтона зависит как от параметра, поэтому в данном случае выполняется равенство

$\mathscr{H}(\varepsilon z, -\boldsymbol{H}) = \mathscr{H}(z, \boldsymbol{H})$, а не (1). Подобные случаи будут обсуждаться в дальнейшем (см. п. 10.4).

Нечего и говорить о том, что операция обращения времени является чисто умозрительной, реально обратить время невозможно.

Из условия (1) нетрудно вывести, что уравнения Гамильтона

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_i}, \qquad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_i}, \tag{6.2}$$

описывающие изменение системы во времени, остаются инвариантными при обращении времени, т. е. что в обращенном времени справедливы точно такие же уравнения:

$$\frac{d\tilde{q}_i}{d\tilde{t}} = \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial \tilde{p}_i}, \qquad \frac{d\tilde{p}_i}{d\tilde{t}} = -\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial \tilde{q}_i}. \tag{6.3}$$

Предположим теперь, что рассматриваемые внутренние термодинамические параметры $B = (B_1, \ldots, B_r)$ являются собственными функциями оператора обращения времени, т. е. удовлетворяют равенствам

$$B_\alpha(\varepsilon z) = \varepsilon_\alpha B_\alpha(z), \qquad \alpha = 1, \ldots, r, \tag{6.4}$$

где ε_α — некоторые числа. Поскольку вторичное применение оператора обращения приводит к первоначальным функциям, числа ε_α обязаны удовлетворять условию $\varepsilon_\alpha^2 = 1$, т. е. равняться 1 или -1. Если $\varepsilon_\alpha = 1$, то параметр B_α называется четным по времени, а если $\varepsilon_\alpha = -1$ — то нечетным. Предположение справедливости равенств (4) не является, в сущности, ограничением общности, так как если (4) несправедливы, следует перейти к параметрам

$$B_\alpha(z) \pm B_\alpha(\varepsilon z),$$

которые будут удовлетворять равенствам типа (4).

Рассмотрим теперь единовременное равновесное распределение внутренних параметров

$$w(B) = \int \delta(B(z) - B) w(z)\, dz. \tag{6.5}$$

Здесь $w(z)$ есть распределение (2.5) или (2.6). В любом случае в силу (1) это распределение симметрично по времени:

$$w(\varepsilon z) = w(z). \tag{6.6}$$

Нетрудно убедиться, что справедливо равенство

$$w(\varepsilon B) = w(B). \tag{6.7}$$

В самом деле, используя (5) и (4), имеем

$$w(\varepsilon B) = \int \delta(B(z) - \varepsilon B) w(z)\, dz = \int \delta(B(\varepsilon z) - B) w(z)\, dz$$

(использована четность δ-функции). Делая в правой части замену переменных интегрирования, получаем

$$w(\varepsilon B) = \int \delta(B(\tilde{z}) - B) w(\varepsilon \tilde{z})\, d\tilde{z},$$

что совпадает с (5) в силу (6).

2. Условия, накладываемые временной обратимостью на вероятности перехода. Перейдем теперь к рассмотрению двухвременного распределения

$$w_{t_2 t_1}(B_2, B_1) = \\ = \int \delta(B(z(t_2)) - B_2)\, \delta(B(z(t_1)) - B_1)\, w(z(t_1))\, dz(t_1), \qquad (6.8)$$

где $t_2 - t_1 = \tau > 0$, $z(t_2) = \varphi_\tau(z(t_2 - \tau))$, последняя функция определяется уравнениями Гамильтона.

Перейдем к обратному времени. Оно определяется равенствами $\tilde t = \tilde t(t) = -t + \mathrm{const}$. Моментам времени t_1, t_2, $t_1 < t_2$, в обратном времени соответствуют моменты $\tilde t(t_1)$, $\tilde t(t_2)$. Наибольшее из них обозначим через $\tilde t_\text{б}$, а наименьшее — через $\tilde t_\text{м}$. Наиболее ранний момент в прямом времени становится наиболее поздним в обратном и наоборот, поэтому

$$\tilde t_\text{б} = \tilde t(t_1) = -t_1 + \mathrm{const}, \quad \tilde t_\text{м} = \tilde t(t_2) = -t_2 + \mathrm{const}. \qquad (6.9)$$

Если константу взять равной $t_2 + t_1$, то из (9) получим

$$\tilde t_\text{б} = t_2, \quad \tilde t_\text{м} = t_1. \qquad (6.10)$$

Запишем в обратном времени распределение, аналогичное (8). Оно имеет вид

$$\tilde w_{\tilde t_\text{б} \tilde t_\text{м}}(\tilde B_2, \tilde B_1) = \\ = \int \delta(\tilde B(\tilde z(\tilde t_\text{б})) - \tilde B_2)\, \delta(\tilde B(\tilde z(\tilde t_\text{м})) - \tilde B_1)\, w(\tilde z(\tilde t_\text{м}))\, d\tilde z(\tilde t_\text{м}). \qquad (6.11)$$

При записи формул (8) и (11) учтено, что $B(t) = B(z(t))$, $\tilde B(\tilde t) = \tilde B(\tilde z(\tilde t))$, т. е. как в прямом, так и в обратном времени, изменение внутренних параметров вызывается исключительно изменением динамических переменных. Но при наличии временной обратимости изменения динамических переменных в прямом и обратном времени описываются одинаковыми уравнениями (2) и (3), а стационарное распределение в фазовом пространстве одно и то же. Поэтому выражение (8) должно быть такой же функцией от $t_2 - t_1$, B_2, B_1, какой является выражение (11) от $\tilde t_\text{б} - \tilde t_\text{м}$, $\tilde B_\text{б}$, $\tilde B_\text{м}$. Обозначая эту функцию через $f_\tau(B_2, B_1)$, получаем

$$\langle \delta(B(t_2) - B_2)\, \delta(B(t_1) - B_1) \rangle = f_\tau(B_2, B_1), \qquad (6.12)$$

$$\langle \delta(\tilde B(\tilde t_\text{б}) - \tilde B_2)\, \delta(\tilde B(\tilde t_\text{м}) - \tilde B_1) \rangle = f_\tau(\tilde B_2, \tilde B_1), \quad \tau > 0. \qquad (6.13)$$

Используем теперь связь между функциями $\tilde B(\tilde t)$ и $B(t)$. При учете сигнатур ε_α, входящих в (4), имеем такую формулу связи:

$$\tilde B_\alpha(\tilde t(t)) = \varepsilon_\alpha B_\alpha(t). \qquad (6.14)$$

Полагая здесь сначала $t = t_2$, а затем $t = t_1$ и используя (9), получаем

$$\tilde B_\alpha(\tilde t_\text{б}) = \varepsilon_\alpha B_\alpha(t_1), \quad \tilde B_\alpha(\tilde t_\text{м}) = \varepsilon_\alpha B_\alpha(t_2).$$

Следовательно, равенство (13) можно записать в виде

$$\langle \delta (\varepsilon B(t_1) - \tilde{B}_2)\, \delta (\varepsilon B(t_2) - \tilde{B}_1) \rangle = f_\tau (\tilde{B}_2,\ \tilde{B}_1)$$

или

$$\langle \delta (B(t_1) - B_2)\, \delta (B(t_2) - B_1) \rangle = f_\tau (\varepsilon B_2,\ \varepsilon B_1) \tag{6.15}$$

($\varepsilon B_i = \tilde{B}_i$), поскольку $\delta(\varepsilon x) = \delta(x)$.

Если поменять B_2 на B_1 и B_1 на B_2, то выражения в левой части равенств (12) и (15) отождествятся. Следовательно,

$$f_\tau (\varepsilon B_1,\ \varepsilon B_2) = f_\tau (B_2,\ B_1).$$

Это равенство, т. е. (в силу (8), (12)) равенство

$$w_\tau (\varepsilon B_1,\ \varepsilon B_2) = w_\tau (B_2,\ B_1), \tag{6.16}$$

представляет собой ограничение, накладываемое условием временной обратимости на двухвременное распределение вероятностей.

Из (16) нетрудно получить ограничение, накладываемое на вероятность перехода

$$w_\tau (B_2 \mid B_1) = w_\tau (B_2,\ B_1)/w(B_1).$$

Учитывая (7), из (16) находим

$$w_\tau (\varepsilon B_1 \mid \varepsilon B_2)\, w(B_2) = w_\tau (B_2 \mid B_1)\, w(B_1), \tag{6.17}$$

где $\tau > 0$; $w(B)$ — равновесное распределение.

3. Соотношение, затрагивающее оператор основного кинетического уравнения. Рассмотрим теперь оператор

$$L = N_{\partial,\, B} \beta V \left(-kT \frac{\partial}{\partial B},\ B \right) \tag{6.18}$$

кинетического уравнения (5.8). Если ввести матричные элементы $L_{BB'}$ оператора L, то действие этого оператора можно записать в виде интеграла

$$Lf(B) = \int L_{BB'} f(B')\, dB'$$

($f(B)$ — любая функция).

Согласно выводу кинетического уравнения в п. 3.3, матрица $L_{BB'}$ определяется таким предельным переходом:

$$L_{BB'} = \lim_{\tau \to 0} \{\tau^{-1} [w_\tau (B \mid B') - \delta (B - B')]\}. \tag{6.19}$$

В самом деле, если исходить не из (3.10), а из эквивалентного равенства (3.7), то формула (3.12) примет вид

$$\tau^{-1} [w_{t_3 t_1} (B \mid B'') - w_{t_2 t_1} (B \mid B'')] =$$

$$= \tau^{-1} \left\{ \int [w_{t_3 t_2} (B \mid B') - \delta (B - B')]\, w_{t_2 t_1} (B' \mid B'')\, dB' \right\}$$

(мы поменяли y на B).

Отсюда предельным переходом $\tau \to 0$ получим кинетическое уравнение

$$\frac{d}{dt} w_{tt_1}(B \mid B'') = \int L_{BB'} w_{tt_1}(B' \mid B'')\, dB' \equiv L w_{tt_1}(B \mid B'')$$

при $L_{BB'}$, определяемом формулой (19).

Найдем ограничения, накладываемые на кинетический оператор условием временной обратимости. Равенство (17) эквивалентно следующему равенству:

$$\tau^{-1}[w_\tau(\varepsilon B_1 \mid \varepsilon B_2) - \delta(B_1 - B_2)]\, w(B_2) =$$
$$= \tau^{-1}[w_\tau(B_2 \mid B_1) - \delta(B_2 - B_1)]\, w(B_1), \tag{6.20}$$

поскольку $\delta(B_1 - B_2)\, w(B_2) = \delta(B_1 - B_2)\, w(B_1)$. Совершая в (20) предельный переход $\tau \to 0$ и учитывая (19) и (7), получаем

$$[1/w(B')]\, L_{\varepsilon B',\, \varepsilon B} w(B) = L_{BB'}, \tag{6.21}$$

где $B = B_2$, $B' = B_1$. Здесь слева стоит кинетический оператор в обратном времени, а справа — кинетический оператор в прямом времени; они должны совпадать в силу временной обратимости. Мы видим, что кинетический оператор в обратном времени получается из «прямого» оператора тремя операциями: операцией транспонирования, операцией замены B, B' на εB, $\varepsilon B'$ и операцией умножения справа на $w(B)$, а слева на $w^{-1}(B)$. Если все параметры четны по времени, то вторая из этих операций становится тривиальной, и формула (21) принимает вид

$$L^{\text{т}} = [1/w(B)]\, L\, w(B).$$

Здесь $w(B)$, $1/w(B)$ мыслятся как операторы умножения на эти функции, «т» обозначает транспонирование.

4. Ограничения, накладываемые на кинетический потенциал и его изображение. Вследствие (18) матричные элементы $L_{BB'}$ можно записать так:

$$L_{BB'} = \beta V\left(-kT \frac{\partial}{\partial B},\ B'\right) \delta(B - B'). \tag{6.22}$$

Подставляя (22) в (21), получаем

$$V\left(-kT \frac{\partial}{\varepsilon' \partial B'},\ \varepsilon B\right) \delta(B' - B)\, w(B) =$$
$$= V\left(-kT \frac{\partial}{\partial B},\ B'\right) \delta(B - B')\, w(B'). \tag{6.23}$$

Умножим (23) на $\varphi(B')$ и проинтегрируем по B'. При этом в левой части (23) дифференцирование, предписываемое аргументом $-kT\partial/(\varepsilon'\partial B')$, будет производиться в первую очередь. В правой же части дифференцирование, предписываемое аргументом $-kT\partial/\partial B$, будет совершаться в последнюю очередь. Учитывая это, равенство (23) можно записать в операторном виде так:

$$N_{B,\,\partial}\left[V\left(kT \frac{\partial}{\varepsilon\, \partial B},\ \varepsilon B\right) w(B)\right] = N_{\partial,\,B} V\left(-kT \frac{\partial}{\partial B},\ B\right) w(B). \tag{6.24}$$

Здесь $N_{B,\partial}$ указывает упорядочение оператором, обратное упорядочению $N_{\partial,B}$. В левой части (24) в первом аргументе изменен знак по сравнению с (23), так как $\partial\delta(B'-B)/\partial B' = -\partial\delta(B'-B)/\partial B$. Воспользуемся теперь формулой

$$N_{\partial,B} f(\partial/\partial B,\ B) = N_{B,\partial}\tilde f(\partial/\partial B,\ B), \tag{6.25}$$

где

$$\tilde f(x,\ y) = \exp\left(\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y}\right) f(x,\ y)$$

($\partial^2/\partial x\,\partial y = \sum \partial^2/\partial x_\alpha\,\partial y_\alpha$; x, y — числовые аргументы). Эта формула доказана в приложении 3 (см. (П3.6) и (П3.8)).

Полагая $f(u,\ B) = V(-kTu,\ B)\,w(B)$ и используя (25), приводим равенство (24) к виду

$$N_{B,\partial} V\left(kT\frac{\partial}{\varepsilon\,\partial B},\ \varepsilon B\right) w(B) = N_{B,\partial}\tilde f\left(\frac{\partial}{\partial B},\ B\right), \tag{6.26}$$

где

$$\tilde f(u,\ B) = \exp\left(\frac{\partial^2}{\partial u\,\partial B}\right)[V(-kTu,\ B)\,w(B)]. \tag{6.27}$$

Поскольку в обеих частях равенства (26) стоит одно и то же упорядочение операторов, должны совпадать и функции:

$$V(kT\varepsilon u,\ \varepsilon B)\,w(B) = \tilde f(u,\ B). \tag{6.28}$$

Из (27), (28) имеем

$$\exp\left(\frac{\partial^2}{\partial u\,\partial B}\right)[V(-kTu,\ B)\,w(B)] = V(kT\varepsilon u,\ \varepsilon B)\,w(B)$$

или, если обозначить $-kTu = y$,

$$\exp\left(-kT\frac{\partial^2}{\partial y\,\partial B}\right)[V(y,\ B)\,w(B)] = V(-\varepsilon y,\ \varepsilon B)\,w(B). \tag{6.29}$$

Последняя формула накладывает обусловленное временной обратимостью ограничение на кинетический потенциал $V(y,\ B)$. Более простой вид имеет соответствующая равенству (29) формула, затрагивающая изображение $R(y,\ x)$. Умножим (29) на const·exp $(\beta x B)$. Согласно формуле (5.26) имеем

$$\exp(\beta x B)\cdot\exp\left(-kT\frac{\partial^2}{\partial y\,\partial B}\right) = \exp\left[-kT\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial}{\partial B} - \beta x\right)\right] \times$$
$$\times \exp(\beta x B).$$

Поэтому формулу (29), умноженную на const·exp $(\varepsilon x B)$, можно записать следующим образом:

$$\exp\left[-kT\frac{\partial^2}{\partial y\,\partial B} + x\frac{\partial}{\partial y}\right][V(y,\ B)\,w_x(B)] = V(-\varepsilon y,\ \varepsilon B)\,w_x(B).$$

Если обе части этого равенства проинтегрировать по B в бесконечных пределах, то все производные по B выпадут, и мы получим

$$\int \exp\left(x\frac{\partial}{\partial y}\right)[V(y,\ B)\,w_x(B)]\,dB = \int V(-\varepsilon y,\ \varepsilon B)\,w_x(B)\,dB.$$

Используя определение (5.25) изображения кинетического потенциала, последнее равенство можно записать в виде

$$\exp\left(x\frac{\partial}{\partial y}\right)R(y,\ x)=R(-\varepsilon y,\ \varepsilon x). \tag{6.30}$$

В самом деле,

$$\int V(-\varepsilon y,\ \varepsilon B)\,w_x(B)\,dB=\int V(-\varepsilon y,\ \tilde{B})\,w_x(\varepsilon\tilde{B})\,d\tilde{B}=$$

$$=\int V(-\varepsilon y,\ \tilde{B})\,w_{\varepsilon x}(\tilde{B})\,d\tilde{B}=R(-\varepsilon y,\ \varepsilon x), \tag{6.31}$$

поскольку $w_{\varepsilon x}(\varepsilon B)=w_x(B)$ в силу (7), (5.23).

Если использовать формулу

$$\exp\left(x\frac{\partial}{\partial y}\right)\varphi(y)=\varphi(y+x), \tag{6.32}$$

представляющую собой, в сущности, разложение Тейлора

$$\varphi(y+x)=\varphi(y)+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{x^n}{n!}\frac{\partial^n\varphi(y)}{\partial y^n},$$

то равенство (30) можно преобразовать к такому виду:

$$R(y+x,\ x)=R(-\varepsilon y,\ \varepsilon x). \tag{6.33}$$

Это равенство есть основное производящее соотношение марковской нелинейной неравновесной термодинамики, вытекающее из временной обратимости. Мы видим, что оно значительно проще, чем эквивалентное ему равенство (29). Чтобы получить это упрощение, и вводится изображение кинетического потенциала.

5. Модифицированное производящее равенство. Выкладки, аналогичные предыдущим, можно провести и для модифицированного кинетического потенциала, определенного в п. 5.5. При этом вместо (24) будет справедливо равенство

$$N_{B,\partial}\left[V'\left(k\frac{\partial}{\varepsilon\,\partial B},\ \varepsilon B\right)\right]w(B)=N_{\partial,B}V'\left(-k\frac{\partial}{\partial B},\ B\right)w(B).$$

Аналогом формулы (29) будет формула

$$\exp\left(-k\frac{\partial^2}{\partial Y\,\partial B}\right)[V'(Y,\ B)\,w(B)]=V'(-\varepsilon Y,\ \varepsilon B)\,w(B). \tag{6.34}$$

Умножив (34) на const·exp (XB/k), интегрируя по B и учитывая (5.39), (5.40), в полной аналогии с предыдущими выкладками получаем равенство

$$R'(Y+X,\ X)=R'(-\varepsilon Y,\ \varepsilon X). \tag{6.35}$$

Оно представляет собой модификацию производящего равенства (33).

В заключение отметим, что из равенства (35) вытекает выведенное ранее равенство (5.42) (как и из (33) вытекает (5.28)). В самом деле, положив $Y=0$ в (35), получаем

$$R'(X,\ X)=R'(0,\ \varepsilon X). \tag{6.36}$$

Но $R'(0, \varepsilon X) = 0$, как это видно из (5.43). Следовательно, (36) дает (5.42).

Итак, производящее равенство (33) (или (35)) является более сильным, более ограничительным, чем равенства (5.28), (5.42), являющиеся следствием стационарного уравнения (3.22).

§ 7. Примеры справедливости производящего равенства

1. Следствия из производящего равенства для систем с линейной релаксацией и квадратичной свободной энергией. В случае систем, описываемых линейными феноменологическими релаксационными уравнениями (5.13), кинетический потенциал имеет вид (5.22). Подставляя это выражение в (5.25), находим соответствующее данному случаю изображение

$$R(y, x) = d_{\alpha\gamma} y_\alpha (u^{-1}_{\gamma\rho} y_\rho - A_\gamma(x)). \tag{7.1}$$

Зависимость $A(x)$ обратна зависимости $x(A)$, получаемой путем подстановки свободной энергии (5.14) в (5.30). После этой подстановки будем иметь

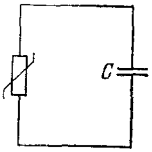

Рис. 7.1

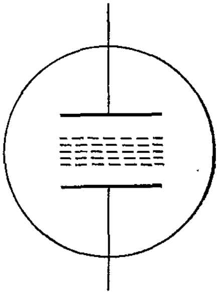

Рис. 7.2

$$x_\alpha(A) = u_{\alpha\beta} A_\beta, \quad \text{т. е.} \quad A_\beta(x) = u^{-1}_{\beta\alpha} x_\alpha.$$

Следовательно, (1) принимает вид

$$R(y, x) = d_{\alpha\gamma} u^{-1}_{\gamma\rho} y_\alpha (y_\rho - x_\rho). \tag{7.2}$$

Подставляя (2) в равенство (6.33), получаем такое равенство:

$$d_{\alpha\gamma} u^{-1}_{\gamma\rho} (y_\alpha + x_\alpha) y_\rho = \varepsilon_\alpha d_{\alpha\gamma} u^{-1}_{\gamma\rho} \varepsilon_\rho y_\alpha (y_\rho + x_\rho).$$

Это равенство должно выполняться при любых y_α и x_ρ. Следовательно,

$$d_{\rho\gamma} u^{-1}_{\gamma\alpha} = \varepsilon_\alpha \varepsilon_\rho d_{\alpha\gamma} u^{-1}_{\gamma\rho}. \tag{7.3}$$

Соотношения (3) эквивалентны соотношениям Онзагера—Казимира (10.11), рассматриваемым в дальнейшем.

2. Диодная модель нелинейного сопротивления. Релаксационное уравнение. Рассмотрим (рис. 7.1) электрическую цепь, состоящую из нелинейного резистора и емкости C. Последняя может быть паразитной емкостью нелинейного резистора или суммой емкости конденсатора и паразитной. Нелинейный резистор будем представлять себе как вакуумный диод (рис. 7.2), причем предполагаем, что в пространстве между электродами имеется стационарный («закрепленный») отрицательный пространственный заряд. Он создает электрическое поле, описываемое электрическим потенциалом $\varphi(x)$, где x — координата, перпендикулярная поверхности плоскопараллельных электродов. На рис. 7.3, *а* изображено качественное поведение функции $-e\varphi(x)$, $e > 0$, при нулевой разности потенциалов между электродами. Точки A и B обозначают положение поверхности электродов. Подскок функции $-e\varphi(x)$ вблизи поверхностей электродов соответствует работе выхода электрона из металла электродов. Если между электродами имеется разность потенциалов, то $-e\varphi(x)$ принимает форму, качественно изображенную на рис. 7.3, *б*.

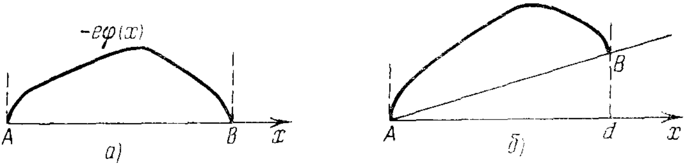

Рис. 7.3

Обозначим через Q заряд на емкости C, а через $V = Q/C$ — разность потенциала между электродами. Расстояние между электродами обозначим через d. На электроны, находящиеся в точке x $(0 < x < d)$, действует сила

$$f(x) = -eE(x) = e\,\frac{d\varphi(x)}{dx} + \frac{eV}{d} = e\,\frac{d\varphi(x)}{dx} + \frac{eQ}{Cd}. \tag{7.4}$$

Учтем теперь, что заряд Q на электродах при движении электрона меняется именно благодаря этому движению. Пусть электрон движется слева направо. Пусть, когда электрон находился на левом электроде, на правом электроде был заряд Q. Когда электрон с левого электрода (где $x = 0$) перешел в точку x, это перемещение «навело» на электроды заряды, и на правом электроде заряд стал равным

$$Q(x) = Q - ex/d. \tag{7.5}$$

Здесь знак «минус» обусловлен отрицательностью электрона. Когда электрон перейдет на правый электрод, вместо заряда Q будем иметь $Q - e$. Существенно, что формула (5) справедлива независимо от того, с какой скоростью движется электрон.

Взяв в (4) в качестве Q заряд (5), будем иметь

$$f(x) = e\,\frac{d\varphi(x)}{dx} + \frac{eQ}{Cd} - \frac{e^2}{Cd^2}\,x.$$

Этому полю сил соответствует такой механический потенциал:

$$U_1(x) = -\int_0^x f(x')\,dx' \equiv -e\varphi(x) - \frac{eQ}{Cd}\,x + \frac{e^2}{2Cd^2}\,x^2. \tag{7.6}$$

Если бы электрон двигался справа налево, то вместо (5) мы имели бы

$$Q(x) = Q + e\,\frac{d-x}{d},$$

а вместо (6) — потенциал

$$U_2(x) = -\int\limits_d^x f(x')\,dx' = \int\limits_x^d f(y)\,dy =$$

$$= -e\varphi(x) + \frac{eQ}{Cd}(d-x) + \frac{e^2}{2Cd^2}(d-x)^2. \qquad (7.7)$$

В (6) и (7) пути интегрирования соответствуют пути электрона, $\varphi(0) = \varphi(d) = 0$. Электроды имеют температуру T, электронам соответствует максвелловское распределение по скоростям, следовательно, они имеют случайную энергию. Только те электроны могут пролететь между электродами слева направо, которые могут преодолеть максимум потенциала (6). Прочие электроны вернутся назад. Только те электроны могут перелетать справа налево, которые преодолеют максимум потенциала (7). Точку максимума потенциала (6) обозначим через x_1, а точку максимума (7) — через x_2. Приравнивая нулю производные от этих потенциалов, получаем уравнения

$$-\varphi'(x_1) - \frac{Q}{Cd} + \frac{e}{Cd^2}x_1 = 0, \quad -\varphi'(x_2) - \frac{Q}{Cd} - \frac{e}{Cd^2}(d-x_2) = 0 \qquad (7.8)$$

($\varphi'(x) = d\varphi(x)/dx$), определяющие x_1 и x_2.

Доля электронов, проскочивших максимум потенциала, определяется экспонентой $\exp[-\beta U_i(x_i)]$, $i = 1, 2$. Для токов I_+, I_-, первый из которых обусловлен движением электронов слева направо: а второй — справа налево, имеем, следовательно, такие равенства,

$$I_+ = -I_0 \exp(-\beta U_1(x_1)), \quad I_- = I_0 \exp(-\beta U_2(x_2)), \qquad (7.9)$$

где $I_0 > 0$ — некоторая постоянная, имеющая размерность тока. Полный ток $\dot{Q} = I$ равен

$$I = I_+ + I_- = -I_0 \exp(-\beta U_1(x_1)) + I_0 \exp(-\beta U_2(x_2)).$$

Подставляя сюда (6) и (7), получаем

$$\dot{Q} = I(Q) = -I_0\left\{\exp\left[\beta e\varphi(x_1) + \beta\frac{eQ}{Cd}x_1 - \frac{\beta e^2}{2Cd^2}x_1^2\right] - \right.$$

$$\left. - \exp\left[\beta e\varphi(x_2) - \beta\frac{eQ}{Cd}(d-x_2) - \frac{\beta e^2}{2Cd^2}(d-x_2)^2\right]\right\}. \qquad (7.10)$$

Чтобы получить более простое явное выражение для зависимости $I(Q)$, предположим, что $-e\varphi(x)$ имеет острый максимум, т. е. что в некоторой окрестности точки максимума справедливо уравнение

$$-d^2\varphi(x)/dx^2 = (\sigma/\varepsilon_0)\,\delta(x - x_0).$$

Это означает, что стабильный отрицательный пространственный заряд сосредоточен на поверхности $x = x_0$ с поверхностной плотностью $\sigma < 0$. Тогда, если заряд Q не слишком велик, точки максимума x_1, x_2, определяемые из (8), совпадают, не зависят от Q и равны x_0. При этом (10) принимает вид

$$\dot{Q} = I(Q) = -I_1 \left[\exp\left(\frac{\beta e p Q}{C} - \frac{\beta e^2 p^2}{2C}\right) - \exp\left(-\frac{\beta e q}{C} Q - \frac{\beta e^2 q^2}{2C}\right)\right], \tag{7.11}$$

где обозначено

$$p = x_0/d, \quad q = 1 - p, \quad I_1 = I_0 \exp\left[\beta e \varphi (x_0)\right]. \tag{7.12}$$

Полученное уравнение есть нелинейное релаксационное уравнение для рассматриваемой системы, так как оно определяет релаксацию заряда на емкости.

3. Диодная модель. Разрешение парадокса, связанного с детектированием тепловых флуктуаций. Обозначим вольт-амперную характеристику нелинейного сопротивления так: $I = f(V)$. Поскольку $V = Q/C$, с ее помощью релаксационное уравнение можно записать в виде

$$\dot{Q} = -f(Q/C). \tag{7.13}$$

Сравнивая (11) и (13), получаем выражение для вольт-амперной характеристики рассматриваемой модели:

$$f(V) = I_1 \left[\exp\left(\beta e p V - \frac{\beta e^2 p^2}{2C}\right) - \exp\left(-\beta e q V - \frac{\beta e^2 q^2}{2C}\right)\right]. \tag{7.14}$$

Данная характеристика будет несимметричной, если $p \neq q$. В этом случае нелинейное сопротивление обладает односторонней проводимостью. Известно, что нелинейные сопротивления с односторонней проводимостью — детекторы — могут детектировать, т. е. выпрямлять приложенное к ним переменное напряжение. Но флуктуационная э. д. с. — тоже переменное напряжение. Возникает вопрос, не могут ли нелинейные сопротивления, детектируя тепловые флуктуации, создавать постоянный ток или постоянное напряжение без каких-либо внешних источников тока. Согласно второму закону термодинамики хаотическое тепловое движение не может создать упорядоченного движения. Поэтому детектирование тепловых флуктуаций противоречило бы второму закону термодинамики.

Обращаясь к характеристике (14), вычисленной для нашей модели точно, нетрудно убедиться в невозможности детектирования флуктуаций. Дело в том, что возник новый фактор, не учитываемый при аргументации детектирования флуктуаций: характеристика (14) оказалась сдвинутой в вертикальном направлении, т. е. не проходящей через нуль. В самом деле,

$$f(0) = I_1 \left[\exp\left(-\frac{\beta e^2 p^2}{2C}\right) - \exp\left(-\frac{\beta e^2 q^2}{2C}\right)\right] \neq 0 \quad \text{при} \quad p \neq q.$$

Если бы этого сдвига не было, то средний ток

$$\langle I \rangle = \int f(V)\, w_{\text{рав}}(V)\, dV, \tag{7.15}$$

действительно, был бы отличен от нуля. Если теперь учесть вид равновесного распределения для V

$$w_{\text{рав}}(V) = \text{const}\cdot\exp(-\beta CV^2/2)$$

и подставить (14) в (15), то получим, что средний ток в точности равен нулю: $\langle I\rangle = 0$. Таким образом, второй закон термодинамики не нарушается. Усредненная характеристика

$$\bar{f}(U) = \int f(V)\,w_U(V)\,dV \tag{7.16}$$

($w_U(V) = \text{const}\cdot\exp[-\beta C(V-U)^2/2]$) «обязана» проходить через нуль. В общем случае это выражается равенством (10.8), выводимым в дальнейшем. Для рассматриваемого же случая характеристика (16) имеет вид

$$\bar{f}(U) = I_1[\exp(\beta epU) - \exp(-\beta eqU)]. \tag{7.17}$$

Итак, следует различать две характеристики нелинейных элементов: точную и усредненную. Конечно, различие между ними мало, но оно существенно, если рассматривается такой слабый эффект, как детектирование тепловых флуктуаций.

4. Диодная модель. Кинетический потенциал и его изображение. Как указывалось в п. 2, I_+ — ток через диод, обусловленный пролетами электронов слева направо. Каждый такой пролет уменьшает заряд Q на e, т. е. соответствует скачку $Q \to Q - e$. Время пролета считаем пренебрежимо малым. Учитывая первую формулу (9), нетрудно найти среднее число указанных скачков в единицу времени:

$$n_+(Q) = -I_+(Q)/e = (I_0/e)\exp(-\beta U_1(x_0)). \tag{7.18}$$

Если бы обратных переходов не было, то переходы $Q \to Q - e$ приводили бы к такому изменению распределения $w(Q)$:

$$\partial w(Q)/\partial t = n_+(Q+e)\,w(Q+e) - n_+(Q)\,w(Q). \tag{7.19}$$

В самом деле, вследствие скачка $Q \to Q - e$ на значение $\dot{w}(Q)$ оказывают влияние значения $n_+(Q+e)\,w(Q+e)$ в той точке, откуда совершен перескок в точку Q. Член $-n_+(Q)\,w(Q)$ в (19) описывает убыль вероятности в точке Q, вызванную перескоком из этой точки.

Учитывая теперь скачки $Q \to Q + e$, частота которых равна

$$n_-(Q) = I_-(Q)/e = (I_0/e)\exp(-\beta U_2(x_0)), \tag{7.20}$$

дописываем в (19) соответствующие члены и окончательно получаем

$$\partial w(Q)/\partial t = n_+(Q+e)\,w(Q+e) + n_-(Q-e)\,w(Q-e) - \\ - [n_+(Q) + n_-(Q)]\,w(Q).$$

Используя формулу типа (6.32), этому уравнению можно придать такой вид:

$$\partial w(Q)/\partial t = [\exp(e\partial/\partial Q) - 1]\,[n_+(Q)\,w(Q)] + \\ + [\exp(-e\partial/\partial Q) - 1]\,[n_-(Q)\,w(Q)].$$

Наконец, подставляя сюда (18), (20), а также (6) и (7), находим

$$\partial w(Q)/\partial t =$$

$$= [\exp(e\partial/\partial Q) - 1]\,[(I_1/e)\exp(\beta epQ/C - \beta e^2p^2/2C)\,w(Q)] +$$

$$+ [\exp(-e\partial/\partial Q) - 1]\,[(I_1/e)\,\times$$

$$\times \exp(-\beta eqQ/C - \beta e^2q^2/2C)\,w(Q)], \qquad (7.21)$$

где использованы обозначения (12).

Согласно (3.17) линейные по $\partial/\partial Q$ члены разложения правой части (21) в ряд по $\partial/\partial Q$ должны иметь вид $-\partial/\partial Q\,[K_1(Q)\,w_t(Q)]$. Выделяя их, получаем

$$K_1(Q) = I(Q),$$

где $I(Q)$ определяется формулой (11). Итак, полученная ранее функция $I(Q)$ есть не что иное, как первый кинетический коэффициент $K_1(Q)$.

Сравнивая кинетическое уравнение (21) с уравнением (5.8), находим соответствующий рассматриваемой модели кинетический потенциал

$$V(y, Q) = \frac{I_1}{\beta e}\left\{[\exp(-\beta ey) - 1]\exp\left(\frac{\beta epQ}{C} - \frac{\beta e^2p^2}{2C}\right) + \right.$$

$$\left. + [\exp(\beta ey) - 1]\exp\left(-\frac{\beta eqQ}{C} - \frac{\beta e^2q^2}{2C}\right)\right\}. \qquad (7.22)$$

По формуле (5.25) теперь можно найти изображение $R(y, x)$. В (5.25) распределение $w_x(B)$ определяется формулой (5.23), т. е. в нашем случае формулой

$$w_x(Q) = \text{const}\cdot\exp(\beta xQ)\,w_{\text{рав}}(Q). \qquad (7.23)$$

Здесь x имеет смысл внешней э. д. с., вместо x будем писать U. Используя формулу $w_{\text{рав}}(Q) = \text{const}\cdot\exp(-\beta W(Q))$ при $W(Q) = Q^2/2C$, получаем равновесное распределение

$$w_{\text{рав}}(Q) = (2\pi C/\beta)^{-1/2}\exp(-\beta Q^2/2C).$$

Поэтому распределение (23) принимает вид

$$w_U(Q) = (2\pi kTC)^{-1/2}\exp[-(\beta/2C)(Q - CU)^2]. \qquad (7.24)$$

Усредняя (22) с весом (24), получаем изображение

$$R(y, U) = [I_1/(\beta e)]\,\{[\exp(-\beta ey) - 1]\exp(\beta epU) +$$

$$+ [\exp(\beta ey) - 1]\exp(-\beta eqU)\}. \qquad (7.25)$$

Нетрудно проверить, что эта функция удовлетворяет производящему соотношению (6.33), которое в данном случае вследствие временной четности ($\varepsilon_1 = 1$) заряда принимает вид

$$R(y + U, U) = R(-y, U). \qquad (7.26)$$

Подставляя (25) в (26) и учитывая равенство $1 - p = q$, убеждаемся в справедливости этой формулы.

В заключение отметим, что, применяя к (25) формулу (5.31), нетрудно найти изображение первого кинетического коэффициента:

$$\varkappa_1(U) = -I_1 [\exp(\beta epU) - \exp(-\beta eqU)].$$

Оно с точностью до знака совпадает с усредненной характеристикой (17). Поэтому условие отсутствия детектирования тепловых флуктуаций, в данном примере выполняющееся, принимает вид $\varkappa_1(0) = 0$.

§ 8. Другие примеры: химические реакции и диффузия

1. Химические реакции и уравнения реакции. Рассмотрим для примера реакцию соединения газообразного иода с водородом. Будем предполагать, что одновременно протекают такие реакции:

$$I_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2I, \qquad 2I + H_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} 2HI. \tag{8.1}$$

Здесь вблизи стрелок поставлены константы реакции, указывающие скорость протекания реакции в том или другом направлении. Будем обозначать через $[I_2]$, $[I]$ и т. п. молярные концентрации (т. е. число молей в единице объема) молекул или атомов, стоящих в скобках. Реакциям (1) соответствуют уравнения

$$\begin{aligned} d\,[I_2]/dt &= -k_1 [I_2] + k_{-1} [I]^2, \\ d\,[I]/dt &= 2k_1 [I_2] - 2k_{-1} [I]^2 - 2k_2 [I]^2 [H_2] + \\ &\qquad + 2k_{-2} [HI]^2, \qquad (8.2) \\ d\,[HI]/dt &= -2d\,[H_2]/dt = 2k_2 [I]^2 [H_2] - 2k_{-2} [HI]^2. \end{aligned}$$

Договоримся об общих обозначениях. Химические символы молекул, атомов или ионов, которые участвуют в реакциях, будем обозначать $E_1, \ldots, E_r$. Здесь r — общее число типов одновременно реагирующих частиц. В приведенном выше примере $r = 4$, вместо I_2, I, H_2, HI следует писать E_1, E_2, E_3, E_4. Пусть s — число одновременно идущих реакций. Уравнения реакций будем записывать так:

$$\sum_{j=1}^{r} \nu'_{ij} E_j \underset{k_{-i}}{\overset{k_i}{\rightleftarrows}} \sum_{j=1}^{r} \nu_{ij} E_j, \qquad i = 1, \ldots, s, \tag{8.3}$$

где ν_{ij}, ν'_{ij} — целые неотрицательные коэффициенты. Первый индекс в матрицах ν_{ij}, ν'_{ij} указывает номер реакции, а второй — номер вещества, т. е. тип частиц. Для вышеприведенного примера

$$\nu'_{11} = 1, \quad \nu'_{22} = 2, \quad \nu'_{23} = 1, \quad \nu_{12} = 2, \quad \nu_{24} = 2.$$

Прочие коэффицненты равны нулю. Возможны случаи (например, присутствие катализатора), когда молекулы одного и того же типа стоят как в правой, так и в левой части равенства (3) для одной и той же реакции, поэтому перенесение всех членов в (3) в левую часть и введение отрицательных коэффициентов в общем случае нецелесообразно.

Молярные концентрации $[\mathrm{E}_j]$ будем также обозначать c_j. Общим реакциям (3) соответствуют такие уравнения для концентраций:

$$dc_j/dt = \sum_{i=1}^{s} (\nu_{ij} - \nu'_{ij}) \left[k_i \prod_{l=1}^{r} c_l^{\nu'_{il}} - k_{-i} \prod_{l=1}^{r} c_l^{\nu_{il}} \right] \tag{8.4}$$

$(j = 1, \ldots, r)$. В сумме и в произведениях в правой части (4) не столь уж много членов и сомножителей, поскольку много элементов матриц ν_{ij}, ν'_{ij} равно нулю. Это видно из приведенного выше примера, для которого равенства (4) принимают вид (2).

При химическом равновесии, когда все производные dc_j/dt обращаются в нуль, из (4) имеем уравнения

$$\sum_{i=1}^{s} (\nu_{ij} - \nu'_{ij}) \left(k_i \prod_{l=1}^{r} c^{\nu'_{il}} - k_{-i} \prod_{l=1}^{r} c^{\nu_{il}} \right) = 0, \qquad j = 1, \ldots, r. \tag{8.5}$$

Нужно отметить, однако, что известный в физической химии принцип детального равновесия требует выполнения более сильных равенств

$$\prod_{l=1}^{r} c_l^{\nu_{il} - \nu'_{il}} = k_i/k_{-i}, \qquad i = 1, \ldots, s, \tag{8.6}$$

при $c_l = c_l^0$, где c_l^0 — равновесные значения.

В примере (2) получаем, что равновесные концентрации должны удовлетворять равенствам

$$[\mathrm{I}]^2/[\mathrm{I}_2] = k_1/k_{-1}, \qquad [\mathrm{HI}]^2\, [\mathrm{I}]^{-2}\, [\mathrm{H}_2]^{-1} = k_2/k_{-2}. \tag{8.7}$$

Равенства (7) в данном примере вытекают из равенств типа (5), однако это не всегда так.

Реакции (1) взяты для примера, нам неважно, идет ли реакция именно таким образом. Если вместо (1) идет одноступенная реакция

$$\mathrm{I}_2 + \mathrm{H}_2 \underset{k'_{-1}}{\overset{k'_1}{\rightleftarrows}} 2\mathrm{HI},$$

то вместо (2) будем иметь

$$d[\mathrm{I}_2]/dt = d[\mathrm{H}_2]/dt = -k'_1 [\mathrm{I}_2]\, [\mathrm{H}_2] + k'_{-1} [\mathrm{HI}]^2,$$

$$d[\mathrm{HI}]/dt = 2k'_1 [\mathrm{I}_2]\, [\mathrm{H}_2] - 2k'_{-1} [\mathrm{HI}]^2.$$

При этом $\nu'_{11} = 1$, $\nu'_{12} = 1$, $\nu_{13} = 2$, а условие равновесия имеет вид

$$[\mathrm{HI}]^2\, [\mathrm{I}_2]^{-1}\, [\mathrm{H}_2]^{-1} = k'_1/k'_{-1}. \tag{8.8}$$

Условие подобного же типа получается и для реакций (1). В самом деле, перемножая левые и правые части равенства (7), получаем

$$[\mathrm{HI}]^2\, [\mathrm{I}_2]^{-1}\, [\mathrm{H}_2]^{-1} = k_1 k_2/(k_{-1} k_{-2}),$$

что согласуется с (8), если $k'_1/k'_{-1} = k_1 k_2/(k_{-1} k_{-2})$.

2. Химические потенциалы. Обозначим через $C_j = c_j V$ число молей вещества E_j в объеме V. Числа молей $C_1, \ldots, C_r$ являются примером внутренних термодинамических параметров $A_j = \langle B_j(z) \rangle$. По формуле (5.37), т. е. по формуле

$$\mu_j = \partial F_0(T, C)/\partial C_j, \qquad j = 1, \ldots, r, \tag{8.9}$$

определяем сопряженные с ними внешние термодинамические параметры μ_j — химические потенциалы веществ E_j.

В (9) входит свободная энергия $F_0(T, C)$, для которой первый закон термодинамики записывается в виде (5.38), т. е. в виде

$$dF_0(T, C) = -S\,dT + \sum_{j=1}^{r} \mu_j\,dC_i. \tag{8.10}$$

Если кроме числа молей C_j и температуры T может меняться объем V системы, то в формуле (10) следует дописать еще один член:

$$dF_0(T, V, C) = -S\,dT - p\,dV + \sum_{j=1}^{r} \mu_j(T, V, C)\,dC_j, \tag{8.11}$$

причем будем иметь

$$p(T, V, C) = -\partial F_0(T, V, C)/\partial V. \tag{8.12}$$

Из (9) и (12) получаем равенство

$$\partial \mu_j(T, V, C)/\partial V = -\partial p(T, V, C)/\partial C_j. \tag{8.13}$$

Это равенство можно использовать для определения зависимости $\mu_j(T, V, C)$, предполагая, что вещества $\mathrm{E}_1, \ldots, \mathrm{E}_r$ являются идеальными газами. Вследствие этого давление p определяется формулой идеального газа

$$p = \sum_{j=1}^{r} C_j RT/V. \tag{8.14}$$

Переменные внешние силы предполагаются отсутствующими, и поэтому газ однороден по пространству. Различные компоненты идеального газа механически не взаимодействуют между собой и поэтому химический потенциал j-го газа должен зависеть лишь от числа молей C_j этого же самого газа и не должен зависеть от количества других газов. Выделим теперь в рассматриваемом объеме некоторый подобъем, скажем, в 10 раз меньший чем V. В нем число молей будет в 10 раз меньше, свободная энергия будет в 10 раз меньше, чем свободная энергия $F_0(T, V, C)$, но производная $\partial F_0/\partial C_j$ для этого объема будет той же самой. Это значит, что химический потенциал (9) носит локальный характер, является интенсивным параметром. Он не должен зависеть от C_j и V по отдельности, а должен зависеть лишь от отношения C_j/V:

$$\mu_j(T, V, C_j) = f_j(T, C_j/V). \tag{8.15}$$

Подставляя (14) и (15) в (13), получим

$$-\frac{\partial f(T, c_j)}{\partial c_j}\frac{C_j}{V^2} = -\frac{RT}{V},$$

т. е. $\partial f(T, c_j)/\partial c_j = RT/c_j$. Отсюда с точностью до аддитивной постоянной можно найти вид функции $f(T, c_j)$, а следовательно, и химического потенциала:

$$\mu_j(T, V, C_j) = \zeta_j(T) + RT\ln(C_j/V). \tag{8.16}$$

Входящая сюда константа $\zeta_j(T)$ является характеристикой вещества E_j. Она существенно зависит от свободной энергии одной частицы этого вещества.

Полученная формула (16) связывает между собой неравновесные значения μ_j и C_j. Таким же соотношением связаны между собой равновесные значения μ_j^0 и C_j^0:

$$\mu_j^0 = \zeta_j(T) + RT\ln(C_j^0/V). \tag{8.17}$$

Согласно (5.36) имеем

$$\mu_j = \mu_j^0 + x_j, \tag{8.18}$$

где x_j — термодинамические силы, сопряженные с C_j. Используя (16)—(18), можно получить

$$x_j = RT\ln(C_j/C_j^0). \tag{8.19}$$

3. Кинетический потенциал, соответствующий уравнениям (4). Согласно (4) скорость изменения числа молей C_j, обусловленная i-й реакцией, равна

$$dC_j^{(i)}/dt = (\nu_{ij} - \nu'_{ij})\, V\left[k_i\prod_l (C_l/V)^{\nu'_{il}} - k_{-i}\prod_l (C_l/V)^{\nu_{il}}\right]. \tag{8.20}$$

Будем рассматривать $C_j(t)$ как марковский флуктуационный процесс. Число $N_j(t)$ молекул вещества E_j при i-й реакции меняется скачкообразно. При прямом течении i-й реакции (3) происходит скачок $N_j \to N_j + \nu_{ij} - \nu'_{ij}$. Число молей C_j меняется скачком так: $C_j \to C_j + (\nu_{ij} - \nu'_{ij})/N_A$. Частоту $n_i^\dagger$ этих скачков можно получить, учитывая член с k_i в (20):

$$n_i^\dagger(C) = N_A V k_i \prod_l (C_l/V)^{\nu'_{il}}. \tag{8.21}$$

Если бы имелись только такие скачки, то основное кинетическое уравнение имело бы вид

$$\partial w(C)/\partial t = n_i^\dagger[C_j - (\nu_{ij} - \nu'_{ij})/N_A]\, w[C_j - (\nu_{ij} - \nu'_{ij})/N_A] - n_i^\dagger(C)\, w(C)$$

или

$$\frac{\partial w(C)}{\partial t} = \left[\exp\left(-\frac{\nu_{ij} - \nu'_{ij}}{N_A}\frac{\partial}{\partial C_j}\right) - 1\right] n_i^\dagger(C)\, w(C). \tag{8.22}$$

Учтем теперь, что при одном элементарном акте превращения молекул в i-й реакции происходят такие одновременные скачки:

$$C_1 \to C_1 + (\nu_{i1} - \nu'_{i1})/N_A, \; \ldots, \; C_r \to C_r + (\nu_{ir} - \nu'_{ir})/N_A.$$

Вследствие одновременности изменения количества различных веществ вместо уравнения (22), соответствующего одному веществу, имеем уравнение

$$\frac{\partial w(C)}{\partial t} = \left[\exp\left(-\sum_j \frac{\nu_{ij} - \nu'_{ij}}{N_{\text{A}}} \frac{\partial}{\partial C_j}\right) - 1\right][n_i^+(Q)\,w(Q)], \tag{8.23}$$

где в отличие от (22) под знаком экспоненты производится суммирование.

Оно аналогично уравнению (7.19).

Обратное течение i-й реакции приводит к скачкам $C_j \to C_j - (\nu_{ij} - \nu'_{ij})/N_{\text{A}}$, частота которых равна

$$n_i^-(C) = N_{\text{A}} V k_{-i} \prod_l (C_l/V)^{\nu_{il}}. \tag{8.24}$$

Эти скачки также происходят одновременно, и им соответствует уравнение

$$\frac{\partial w(C)}{\partial t} = \left[\exp\left(\sum_j \frac{\nu_{ij} - \nu'_{ij}}{N_{\text{A}}} \frac{\partial}{\partial C_j}\right) - 1\right][n_i^-(C)\,w(C)], \tag{8.25}$$

аналогичное (23).

Объединяя (23) и (25), а также суммируя по i, т. е. по различным реакциям, при учете (21), (24) находим полное кинетическое уравнение:

$$\frac{\partial w(C)}{\partial t} = N_{\text{A}} V \sum_i \left\{\left[\exp\left(-\sum_j \frac{\nu_{ij} - \nu'_{ij}}{N_{\text{A}}} \frac{\partial}{\partial C_j}\right) - 1\right] \times \right.$$

$$\times \left[k_i \prod_l \left(\frac{C_l}{V}\right)^{\nu'_{il}} w(C)\right] +$$

$$\left. + \left[\exp\left(\sum_j \frac{\nu_{ij} - \nu'_{ij}}{N_{\text{A}}} \frac{\partial}{\partial C_j}\right) - 1\right]\left[k_{-i} \prod_l \left(\frac{C_l}{V}\right)^{\nu_{il}} w(C)\right]\right\}. \tag{8.26}$$

Сравнивая его с (5.8), нетрудно получить кинетический потенциал:

$$V(y, C) = RTV \sum_i \left\{\left[\exp\left(\sum_j \frac{\nu_{ij} - \nu'_{ij}}{RT} y_j\right) - 1\right] \times \right.$$

$$\left. \times k_i \prod_l \left(\frac{C_l}{V}\right)^{\nu'_{il}} + \left[\exp\left(-\sum_j \frac{\nu_{ij} - \nu'_{ij}}{RT} y_j\right) - 1\right] k_{-i} \prod_l \left(\frac{C_l}{V}\right)^{\nu_{il}}\right\}. \tag{8.27}$$

Найдем теперь изображение (5.25) для данного случая. Однако, в отличие от п. 4 предыдущего параграфа, будем проводить менее точное рассмотрение, пользуясь формулой (5.29) и отбрасывая термодинамически малые члены $O(k)$. Следовательно, имеем

$$R(y, x) = V(y, C(x)). \tag{8.28}$$

Используя (19) и (27), по этой формуле получаем

$$R(y,\ x) = RTV \sum_i \left\{ \left[\exp\left(\alpha \sum_j (\nu_{ij} - \nu'_{ij}) y_j \right) - 1 \right] k'_i \times \right.$$
$$\times \exp\left(\alpha \sum_l \nu'_{il} x_l \right) + \left[\exp\left(-\alpha \sum_j (\nu_{ij} - \nu'_{ij}) y_j \right) - 1 \right] k'_{-i} \times$$
$$\left. \times \exp\left(\alpha \sum_l \nu_{il} x_l \right) \right\}, \qquad (8.29)$$

где

$$\alpha = (RT)^{-1}, \quad k'_i = k_i \prod_l (c_l^0)^{\nu'_{il}}, \ k'_{-i} = k_{-i} \prod_l (c_l^0)^{\nu_{il}}. \qquad (8.30)$$

Проверим выполнение производящего равенства (6.33) для $R\ (x,\ y)$. Ввиду того, что все переменные C_j четны по времени, оно принимает вид

$$R\ (y + x,\ x) = R\ (-y,\ x), \qquad (8.31)$$

т. е. в силу (29)

$$\sum_{i=1}^{s} \left[\exp\left(\sum_j \frac{\nu_{ij} - \nu'_{ij}}{RT} y_j + \sum_j \frac{\nu_{ij}}{RT} x_j \right) - \right.$$
$$\left. - \exp\left(- \sum_j \frac{\nu_{ij} - \nu'_{ij}}{RT} y_j + \sum_j \frac{\nu'_{ij}}{RT} x_j \right) \right] (k'_i - k'_{-i}) = 0. \qquad (8.31\text{a})$$

Это равенство должно выполняться при всех y и x.

Во многих случаях из уравнения (8.31a) вытекают равенства

$$k'_i = k'_{-i}. \qquad (8.32)$$

Положим, например, $x = 0$ в (8.31a) и продифференцируем это уравнение по y_j в точке $y = 0$. Это дает

$$\sum_i (\nu_{ij} - \nu'_{ij}) (k'_i - k'_{-i}) = 0, \qquad j = 1,\ \ldots,\ r.$$

Легко видеть, что последние уравнения эквивалентны (5). Если матрица $\nu_{ij} - \nu'_{ij}$ имеет ранг меньше s и, следовательно, данных уравнений недостаточно для вывода (32), можно получить систему из s уравнений, сделав в (31a) векторы x, y равными различным парам векторов $x^{(1)}$, $y^{(1)}$; ...; $x^{(s)}$, $y^{(s)}$. Новая система, как правило, будет достаточна для доказательства равенства (32), т. е. (6).

4. Параметры полноты реакции и соответствующий кинетический потенциал. Если число одновременно протекающих реакций меньше, чем число реагирующих веществ, целесообразно вводить параметры полноты реакции ξ_i, $i = 1,\ \ldots,\ s$. Они определяются равенствами

$$dC_j = \sum_{i=1}^{s} (\nu_{ij} - \nu'_{ij})\, d\xi_i. \qquad (8.33)$$

Для конкретности предположим, что значениям $\xi_1 = 0, \ldots, \xi_s = 0$ соответствуют некоторые значения $C_1^1, \ldots, C_r^1$ чисел молей. Тогда в соответствии с (33) будем иметь

$$C_j(\xi) = C_j^1 + \sum_{i=1}^{s} (\nu_{ij} - \nu'_{ij})\,\xi_i. \tag{8.34}$$

Если подставить (33) в (10), то получим

$$dF(T,\ V,\ \xi) = -S\,dT - p\,dV + \sum_{i,\ j} \mu_i (\nu_{ij} - \nu'_{ij})\,d\xi_i. \tag{8.35}$$

Формулой

$$\mathscr{A}_i = \partial F(T,\ V,\ \xi)/d\xi_i \tag{8.36}$$

определяем сопряженные с ξ_i внешние параметры, называемые сродством. Используя (35), находим, как сродство выражается через химические потенциалы:

$$\mathscr{A}_i = \sum_j (\nu_{ij} - \nu'_{ij})\,\mu_j. \tag{8.37}$$

В частности, для идеальных газов в силу (16) имеем

$$\mathscr{A}_i = \sum_j (\nu_{ij} - \nu'_{ij})\,\zeta_j + RT \sum_j (\nu_{ij} - \nu'_{ij}) \ln (C_j/V). \tag{8.38}$$

Из (35), (37) нетрудно получить соответствующее равенство для потенциала Гиббса $G = F + pV$. Оно имеет вид

$$dG(T,\ p,\ \xi) = -S\,dT + V\,dp + \sum_i \mathscr{A}_i\,d\xi_i. \tag{8.39}$$

Для изотермического и изохорического процессов (когда $dT = 0$, $dV = 0$) условием устойчивости является минимальность свободной энергии $F(V,\ \xi)$. Это вытекает из третьей формулировки второго закона термодинамики (п. 2.3). Следовательно, для такого процесса условие устойчивости равновесного состояния можно записать так:

$$\partial F\ (T,\ V,\ \xi)/\partial\xi_i = 0, \qquad i = 1,\ \ldots,\ s, \tag{8.40}$$

$$\partial^2 F\ (T,\ V,\ \xi)/\partial\xi_i\partial\xi_j = \text{п. о.} \tag{8.41}$$

Равенство (41) означает, что матрица $\partial^2 F/\partial\xi_i\partial\xi_j$ является положительно определенной. Учитывая (36), условия (40), (41) записываем через сродство:

$$\mathscr{A}_i^0 = 0, \qquad i = 1,\ \ldots,\ s, \tag{8.42}$$

$$\partial\mathscr{A}_i\,(T,\ V,\ \xi)/\partial\xi_j = \text{п. о.} \tag{8.43}$$

Если процесс является изотермическим и изобарическим, то условием устойчивости является минимальность потенциала Гиббса $G(\xi)$. Учитывая (39), видим, что условия устойчивости и в этом случае имеют тот же вид (42), (43), только изохорическую производную $(\partial\mathscr{A}_i/\partial\xi_j)_{T,V}$ теперь надо заменить на изобарическую $(\partial\mathscr{A}_i/\partial\xi_j)_{T,p}$.

В случае идеального газа, когда справедливо (38), необходимое условие равновесия (42) принимает вид

$$\prod_{j=1}^{r} (C_j/V)^{\nu'_{ij}-\nu_{ij}} = \exp\left[-\alpha \sum_j (\nu'_{ij} - \nu_{ij})\zeta_j\right]$$

($i = 1, \ldots, s$), что эквивалентно (6), а следовательно, и (32).

Если сопоставить (33) и (20), то нетрудно найти уравнения реакции в терминах полноты реакции:

$$d\xi_i/dt = Vk_i \prod_{l=1}^{r} (C_l(\xi)/V)^{\nu'_{il}} - Vk_{-i} \prod_{l=1}^{r} (C_l(\xi)/V)^{\nu_{il}} \qquad (8.44)$$

($i = 1, \ldots, s$), где $C_l(\xi)$ определяется формулой (34).

При прямом течении i-й реакции с частотой (21) происходит скачок $\xi_i \to \xi_i - N_A^{-1}$, а при обратном течении с частотой (24) происходит скачок $\xi_i \to \xi_i + N_A^{-1}$. Поэтому для $w(\xi)$ справедливо такое кинетическое уравнение:

$$\partial w(\xi)/\partial t = N_A V \sum_i \Big\{ [\exp(N_A^{-1}\partial/\partial\xi_i) - 1]\Big[k_i \prod_l (C_l/V)^{\nu'_{il}} w(\xi)\Big] + \\ + [\exp(-N_A^{-1}\partial/\partial\xi_i) - 1]\Big[k_{-i} \prod_l (C_l/V)^{\nu_{il}} w(\xi)\Big]\Big\}. \qquad (8.45)$$

Отсюда находим кинетический потенциал:

$$V(y, \xi) = RTV \sum_i f_i(\xi) \Big\{ [\exp(-y_i/RT) - 1] + \\ + [\exp(y_i/RT) - 1] (k_{-i}/k_i) \prod_l (C_l/V)^{\nu_{il}-\nu'_{il}} \Big\},$$

где $f_i(\xi) = k_i \prod_l (C_l(\xi)/V)^{\nu'_{il}}$.

Используя (38), теперь нетрудно найти изображение $R(y, \mathscr{A}) = V(y, \xi(\mathscr{A}))$. Именно, имеем

$$R(y, \mathscr{A}) = RTV \sum_{i=1}^{s} f_i(\xi(\mathscr{A})) \{[\exp(y_i/RT) - 1] + \\ + (k'_{-i}/k'_i)[\exp(-y_i/RT) - 1]\exp(\mathscr{A}_i/RT)\}. \qquad (8.46)$$

Легко проверить, что (32) являются необходимым и достаточным условием справедливости производящего равенства (6.33), т. е. равенства $R(y + \mathscr{A}, \mathscr{A}) = R(-y, \mathscr{A})$.

5. Химические реакции как пространственный (континуальный) флуктуационный процесс. Рассмотрим континуальный вариант формул (26)—(29). Теперь будем учитывать флуктуации не только по времени, но и по пространству. В роли внутренних термодинамических параметров B_α теперь будем брать случайную молярную концентрацию $c_j(\boldsymbol{r})$. В роли индекса α теперь выступает пара $(j, \boldsymbol{r})$, где $\boldsymbol{r}$ — непрерывный радиус-вектор. Силами, сопряженными с $c_j(\boldsymbol{r})$, будут $x_j(\boldsymbol{r}) = \mu(\boldsymbol{r}) - \mu^0(\boldsymbol{r})$. Следовательно, теперь они являются функцией от $\boldsymbol{r}$.

В континуальном случае вместо кинетического потенциала (27) и изображения (29) нужно брать функционалы $V\,[y(\boldsymbol{r}), c(\boldsymbol{r})]$, $R\,[y(\boldsymbol{r}), x(\boldsymbol{r})]$. Кроме того, плотность распределения $w\,[c(\boldsymbol{r})]$ также является функционалом, а кинетическое уравнение принимает вид уравнения в вариационных производных:

$$\frac{\partial w\,[c(\boldsymbol{r}),\ t]}{\partial t} = \beta N_{\delta, c} V\left[-kT\frac{\delta}{\delta c(\boldsymbol{r})},\ \ c(\boldsymbol{r})\right] w\,[c(\boldsymbol{r}),\ t].$$

Чтобы найти вид функционала $R\,[y(\boldsymbol{r}), x(\boldsymbol{r})]$, разобьем область V трехмерного пространства на ячейки, имеющие объем ΔV_k. Внутри каждой ячейки выберем точку r_k. Применяя к k-й ячейке формулу (29), будем иметь

$$\begin{aligned} &R_{\Delta V_k}(y(\boldsymbol{r}_k),\ x(\boldsymbol{r}_k)) = \\ &= \Delta V_k RT \sum_i k_i' \left\{\left[\exp\left(\alpha\sum_j (\nu_{ij} - \nu_{ij}')\, y_j(\boldsymbol{r}_k)\right) - 1\right] \times \right. \\ &\qquad\qquad \times \exp\left[\alpha \sum_l \nu_{il}' x_l(\boldsymbol{r}_k)\right] + \\ &\left. + \left[\exp\left(-\alpha\sum_j (\nu_{ij} - \nu_{ij}')\, y_j(\boldsymbol{r}_k)\right) - 1\right] \exp\left[\alpha\sum_l \nu_{il} x_l(\boldsymbol{r}_k)\right]\right\}. \end{aligned} \qquad (8.47)$$

Здесь учтено (32). Если просуммировать (47) по различным ячейкам и перейти к пределу $\max\limits_k \Delta V_k \to 0$, получим искомый полный функционал в виде интеграла

$$\begin{aligned} &R\,[y(\boldsymbol{r}),\ x(\boldsymbol{r})] = \\ &= RT\sum_i k_i' \int \left\{\left[\exp\left(\alpha\sum_j (\nu_{ij} - \nu_{ij}')\, y_j(\boldsymbol{r})\right) - 1\right] \times \right. \\ &\qquad\qquad \times \exp\left[\alpha\sum_l \nu_{il}' x_l(\boldsymbol{r})\right] + \\ &\left. + \left[\exp\left(-\alpha\sum_j (\nu_{ij} - \nu_{ij}')\, y_j(\boldsymbol{r})\right) - 1\right] \exp\left[\alpha\sum_l \nu_{il} x_l(\boldsymbol{r})\right]\right\} d\boldsymbol{r}. \end{aligned} \qquad (8.48)$$

Этот функционал, в свою очередь, удовлетворяет производящему равенству (6.33).

6. Диффузия газовой примеси в однородном пространстве. Зададимся целью учесть диффузию реагирующих веществ. Чтобы это было удобнее сделать, мы записали континуальное кинетическое уравнение в терминах молярных концентраций, а не в терминах параметров полноты реакций.

Рассмотрим сначала диффузию одной газовой примеси в однородном пространстве. Ее молярная концентрация удовлетворяет уравнению диффузии

$$\partial c(\boldsymbol{r})/\partial t = D\,\Delta c(\boldsymbol{r}), \qquad (8.49)$$

где $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$, D — коэффициент диффузии. Это уравнение линейно. Если еще считать гауссовым единовременное континуальное стационарное распределение $w\,[c(\boldsymbol{r})]$, то к данному примеру можно будет применять теорию систем с линейной релаксацией, изложенную в п. 5.3. В данном случае в роли A_α выступает $c(\boldsymbol{r})-c_0$, где c_0 — равновесная молярная концентрация, и индекс α имеет смысл непрерывного радиус-вектора $\boldsymbol{r}$. Учитывая это, равенства (5.13), (5.14) нужно переписать так:

$$\dot{c}(\boldsymbol{r})=-\int d(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{r}')\,[c(\boldsymbol{r}')-c_0]\,d\boldsymbol{r}', \tag{8.50}$$

$$F[c(\boldsymbol{r})]={}^1/_2\int u(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{r}')\,[c(\boldsymbol{r})-c_0]\,[c(\boldsymbol{r}')-c_0]\,d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{r}'. \tag{8.51}$$

При этом формулы (5.22), (7.2) принимают вид

$$V[y(\boldsymbol{r}),\ c(\boldsymbol{r})-c_0]=$$
$$=\int y(\boldsymbol{r})\,d(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{r}')\left[\int u^{-1}(\boldsymbol{r}',\ \boldsymbol{r}'')\,y(\boldsymbol{r}'')\,d\boldsymbol{r}''-c(\boldsymbol{r}')+c_0\right]d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{r}', \tag{8.52}$$

$$R[y(\boldsymbol{r}),\ x(\boldsymbol{r})]=$$
$$=\int y(\boldsymbol{r})\,d(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\,u^{-1}(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}'')\,[y(\boldsymbol{r}'')-x(\boldsymbol{r}'')]\,d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{r}'\,d\boldsymbol{r}''.$$

Сравнивая (50) с (49), видим, что оператор с матричными элементами $d(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{r}')$ совпадает с оператором $-D\Delta$. Поэтому (52) можно записать так:

$$R[y(\boldsymbol{r}),\ x(\boldsymbol{r})]=-D\int y(\boldsymbol{r})\,\Delta\left\{\int u^{-1}(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{r}')\,[y(\boldsymbol{r}')-x(\boldsymbol{r}')]\,d\boldsymbol{r}'\right\}d\boldsymbol{r}.$$

После использования векторной формулы

$$\int \varphi\,\Delta\psi\,dV=-\int \operatorname{grad}\varphi\cdot\operatorname{grad}\psi\,dV,$$

где интеграл по поверхности не учитывается, имеем

$$R[y(\boldsymbol{r}),\ x(\boldsymbol{r})]=D\int[\nabla y(\boldsymbol{r})]\cdot\nabla_{\boldsymbol{r}}\{u^{-1}(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{r}')\,[y(\boldsymbol{r}')-x(\boldsymbol{r}')]\}\,d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{r}'. \tag{8.53}$$

Займемся определением входящей в (51) матрицы $u(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{r}')$. Для этого сначала зафиксируем объем V газа. Тогда в роли внутреннего параметра A_1 можно взять $C=cV$. При этом формула (5.30) конкретизируется так: $\partial F(C)/\partial C=x$. Учитывая (19), отсюда получаем

$$\partial F\ (C)/\partial C\ =RT\ \ln\ (C/C_0).$$

Разложение этого выражения в ряд по отклонению $C-C_0$ дает

$$\partial F\ (C)/\partial C\ =RT\ (C-C_0)/C_0-{}^1/_2RT\ [(C-C_0)/C_0]^2+\cdots$$

Производя интегрирование по C и переходя к концентрации $c=$ $=C/V$, отсюда находим

$$F(C)=RTV\,[{}^1/_2c_0^{-1}\,(c-c_0)^2-{}^1/_6c_0^{-2}\,(c-c_0)^3+\cdots]+\text{const}. \tag{8.54}$$

Применим эту формулу к рассматриваемому диффундирующему газу. Разобьем пространство на элементарные объемчики ΔV_k. Применяя к k-му объемчику формулу (54), будем иметь

$$F_{\Delta V_k}(c\,\Delta V_k)=RT\,[(c-c_0)^2/(2c_0)-(c-c_0)^3/(6c_0^2)+\cdots]\,\Delta V_k+\text{const}. \tag{8.55}$$

Суммируя свободные энергии различных объемчиков и переходя к пределу $\max \Delta V_k \to 0$, при помощи (55) получаем свободную энергию газа как функционал от $c(\mathbf{r})$:

$$F[c(\mathbf{r})] = RT \int \left[\frac{(c(\mathbf{r}) - c_0)^2}{2c_0} - \frac{(c(\mathbf{r}) - c_0)^3}{6c_0^2} + \cdots \right] d\mathbf{r} + \text{const}. \tag{8.56}$$

Сравнивая квадратичную часть этого интеграла с (51), получаем

$$u(\mathbf{r},\ \mathbf{r}') = RTc_0^{-1}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Следовательно, $u^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (c_0/RT)\,\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, и из (53) находим

$$R[y(\mathbf{r}),\ x(\mathbf{r})] = \frac{Dc_0}{RT} \int [\nabla y(\mathbf{r})] \cdot \nabla [y(\mathbf{r}) - x(\mathbf{r})]\, d\mathbf{r}. \tag{8.57}$$

Этому изображению соответствует пространственная плотность

$$r_0(\nabla y,\ \nabla x) = \frac{Dc_0}{RT} (\nabla y) \cdot \nabla (y - x).$$

Легко проверить, что как полученное изображение, так и его плотность удовлетворяют производящему равенству вида

$$R[y(\mathbf{r}) + x(\mathbf{r}),\ x(\mathbf{r})] = R[-y(\mathbf{r}),\ x(\mathbf{r})]. \tag{8.58}$$

Изображение (57), конечно, является лишь приближением к действительному. Отличие точного изображения от (57) обусловлено тем, что фактический точный функционал свободной энергии $F[c(\mathbf{r})]$ является неквадратичным.

Чтобы найти точный кинетический потенциал или изображение, можно снова разбить пространство на элементарные объемчики, заменить диффузию перескоками молекул между объемчиками, трактовать эти перескоки как реакции первого порядка, применить теорию, изложенную в п. 3, а затем перейти к пределу $\max \Delta V_k \to 0$. Можно также рассматривать допредельную модель диффузии, описываемую уравнением

$$\dot{c}(\mathbf{r}) = \gamma \int p(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\, c(\mathbf{r}')\, d\mathbf{r}' - \gamma c(\mathbf{r}).$$

Здесь γ — средняя частота скачков $\mathbf{r} \to \mathbf{r} + \mathbf{s}$, а $p(\mathbf{s})$ — плотность вероятности вектора смещения $\mathbf{s}$ при скачке. Соображения типа тех, которые были использованы при выводе выражений (27) и (29), приводят к такому изображению для данной модели:

$$R[y(\mathbf{r}),\ x(\mathbf{r})] =$$
$$= RT \exp[\alpha(\mu^0 - \zeta)] \int d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}'\gamma p(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \{\exp[\alpha(y(\mathbf{r}) - y(\mathbf{r}'))] - 1\} \times$$
$$\times \exp[\alpha x(\mathbf{r}')] \quad (\alpha = (RT)^{-1}). \tag{8.59}$$

Здесь вместо $p(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ можно поставить $p(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, а $\exp[\alpha(\mu^0 - \zeta)]$ в силу (17) можно заменить на c_0. Если теперь изменять γ и $p(\mathbf{s})$ так, чтобы совершился предельный переход

$$\gamma[p(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \to D\Delta_r \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

то из (59) получим такое изображение:

$$R[y(\boldsymbol{r}),\ x(\boldsymbol{r})] = RTDc_0\left\{\int d\boldsymbol{r}\exp[\alpha y(\boldsymbol{r})]\,[\nabla^2\exp(\alpha x(\boldsymbol{r}) - \alpha y(\boldsymbol{r}))] - \right.$$

$$\left. - \int d\boldsymbol{r}\,\nabla^2\exp[\alpha x(\boldsymbol{r})]\right\}. \qquad (8.60)$$

Второй интеграл в фигурных скобках сводится к интегралу по удаленной поверхности. Первый интеграл в фигурных скобках преобразуем так:

$$\int d\boldsymbol{r}\exp(\alpha y)\,\nabla^2\exp[\alpha(x-y)] = -\int d\boldsymbol{r}\,[\nabla\exp(\alpha y)]\cdot\nabla\exp[\alpha(x-y)].$$

Благодаря этому (60) принимает вид

$$R[y(\boldsymbol{r}),\ x(\boldsymbol{r})] = \frac{Dc_0}{RT}\int\exp(\alpha\, x(\boldsymbol{r}))\,[\nabla y(\boldsymbol{r})]\cdot\nabla[y(\boldsymbol{r}) - x(\boldsymbol{r})]\,d\boldsymbol{r}. \qquad (8.61)$$

Это и есть точное изображение кинетического потенциала для линейной диффузии в модели идеального газа. Оно, как и (57), удовлетворяет производящему равенству (58). Ему соответствует кинетический потенциал

$$V[y(\boldsymbol{r}),\ c(\boldsymbol{r})] = \frac{D}{RT}\int[\nabla y(\boldsymbol{r})]\,[c(\boldsymbol{r})\,\nabla y(\boldsymbol{r}) - RT\,\nabla c(\boldsymbol{r})]\,d\boldsymbol{r}. \qquad (8.62)$$

Кинетическое уравнение, соответствующее этому потенциалу, есть функциональное уравнение Фоккера—Планка.

7. Химические реакции с диффузией. Пусть теперь концентрации различных веществ $c_j(\boldsymbol{r})$ удовлетворяют уравнениям с диффузией

$$\partial c_j(\boldsymbol{r})/\partial t = D_j\,\Delta c_j(\boldsymbol{r}) + \Xi_j, \qquad j = 1, \ldots, r,$$

где Ξ_j обозначают правые части уравнений (4), описывающие химические превращения. Записывая для каждого реагирующего вещества изображения типа (61), суммируя по j и добавляя функционал (48), получим полное изображение кинетического потенциала:

$$R[y(\boldsymbol{r}),\ x(\boldsymbol{r})] = \int r_0(y(\boldsymbol{r}),\ x(\boldsymbol{r}),\ \nabla y(\boldsymbol{r}),\ \nabla x(\boldsymbol{r}))\,d\boldsymbol{r},$$

где

$$r_0(y(\boldsymbol{r}),\ x(\boldsymbol{r}),\ \nabla y(\boldsymbol{r}),\ \nabla x(\boldsymbol{r})) =$$

$$= \sum_j \alpha D_j c_j^0\exp(\alpha x_j(\boldsymbol{r}))\,[\nabla y_j(\boldsymbol{r})]\cdot\nabla[y_j(\boldsymbol{r}) - x_j(\boldsymbol{r})] +$$

$$+ RT\sum_i k_i'\left\{\left[\exp\left(\alpha\sum_j(\nu_{ij} - \nu_{ij}')\,y_j(\boldsymbol{r})\right) - 1\right]\exp\left(\alpha\sum_j \nu_{ij}'x_j(\boldsymbol{r})\right) + \right.$$

$$\left. + \left[\exp\left(-\alpha\sum_j(\nu_{ij} - \nu_{ij}')\,y_j(\boldsymbol{r})\right) - 1\right]\exp\left(\alpha\sum_j \nu_{ij}x_j(\boldsymbol{r})\right)\right\}.$$

Оно, конечно, удовлетворяет производящему равенству.

В заключение отметим, что можно, кроме того, учитывать тепловой эффект реакций и теплопроводность при химических реакциях. Это приведет к появлению дополнительных внутренних параметров, т. е. к увеличению числа рассматриваемых параметров, что еще более усложнит вид кинетического потенциала и его изображения.

В этом параграфе химические реакции рассматривались в модели идеального газа, пригодной для достаточно разреженных газов или растворов. Если это условие не выполнено, то нужно обратиться к другой, более реалистической модели. При этом кинетический потенциал и его изображение будут другими, но по-прежнему будут удовлетворять производящему равенству.

§ 9. Производящее равенство для спектра кинетического потенциала

1. Спектр кинетического потенциала. В § 4 указывалось, что условие неотрицательности различных распределений вероятностей для марковского процесса $x(t)$ приводит к тому, что функция $\Phi(v, t)$, входящая в кинетическое уравнение (3.16), представима в форме (4.23). При этом $g(z, x)$ удовлетворяет условиям (4.24). Используем этот факт, взяв в качестве $x(t)$ процесс флуктуаций внутренних термодинамических параметров $B_\alpha(t)$. Функция $\Phi(v, x)$ связана с кинетическим потенциалом формулой (5.7), т. е. равенством

$$V(y, B) = kT\Phi(\beta y, B).$$

Подставим сюда равенство (4.23), где x нужно заменить на B, и получим

$$V(y, B) = K_\alpha(B) y_\alpha + kT \int_{-\infty}^{\infty} [\exp(\beta yz) - 1 - \beta yz] z^{-2} g(z, B)\, dz. \tag{9.1}$$

Здесь, строго говоря, y — чисто мнимое, однако аналитическим продолжением можно распространить последнее равенство и на другие значения этого аргумента. Обозначая $\beta z = s$, из (1) имеем

$$V(y, B) = K_\alpha(B) y_\alpha + \int_{-\infty}^{\infty} [\exp(ys) - 1 - ys] s^{-2} g(kTs, B)\, ds. \tag{9.2}$$

Если подставить (2) в формулу (5.25), определяющую изображение, то будем иметь

$$R(y, x) = \varkappa_\alpha(x) y_\alpha + \int_{-\infty}^{\infty} [\exp(ys) - 1 - ys] s^{-2} G(s, x)\, ds, \tag{9.3}$$

где

$$G(s, x) = \int g(kTs, B) w_x(B)\, dB;$$

$\varkappa_\alpha(x)$ определяется формулой (5.32).

Функцию $G(s, x)$ назовем спектром кинетического потенциала. Из условий (4.24) вытекает, что аналогичным же условиям удовлетворяет спектр

$$G(s, x) \geqslant 0, \qquad \int_{-\infty}^{\infty} g(s, x)\, ds < \infty. \tag{9.4}$$

Как и кинетический потенциал и его изображение, спектр носит макроскопический характер, т. е. явно не содержит малую величину — постоянную Больцмана.

2. Производящее равенство. Подставляя (3) в производящее равенство (6.33), получаем

$$\varkappa_\alpha(x)(y_\alpha + x_\alpha) + \int\limits_{-\infty}^{\infty} [\exp(ys + xs) - 1 - ys - xs]\, s^{-2} G(s,\ x)\, ds =$$

$$= -\varepsilon_\alpha \varkappa_\alpha(\varepsilon x) y_\alpha + \int\limits_{-\infty}^{\infty} [\exp(-\varepsilon ys) - 1 + \varepsilon ys]\, s^{-2} G(s,\ \varepsilon x)\, ds. \qquad (9.5)$$

Положив в этом равенстве $y = 0$, будем иметь

$$\varkappa_\alpha(x)\, x_\alpha + \int\limits_{-\infty}^{\infty} [\exp(xs) - 1 - xs]\, s^{-2} G(s,\ x)\, ds = 0. \qquad (9.6)$$

Данное равенство есть не что иное, как равенство (5.28), примененное к разложению (3). Теперь продифференцируем (5) по y_α и положим затем $y = 0$. Это приведет к такому равенству:

$$\varkappa_\alpha(x) + \varepsilon_\alpha \varkappa_\alpha(\varepsilon x) = - \int\limits_{-\infty}^{\infty} [\exp(xs) - 1]\, s_\alpha s^{-2} G(s,\ x)\, ds. \qquad (9.7)$$

Когда все параметры B_α временно-четные (все $\varepsilon_\alpha = 1$), это равенство принимает вид

$$\varkappa_\alpha(x) = -{}^1/_2 \int [\exp(xs) - 1]\, s_\alpha s^{-2} G(s,\ x)\, ds. \qquad (9.8)$$

Следовательно, в этом случае спектр определяет весь вектор $\varkappa_\alpha(x)$. В общем случае он определяет его временно-четную часть:

$$\overset{+}{\varkappa}_\alpha(x) = {}^1/_2 [\varkappa_\alpha(x) + \varepsilon_\alpha \varkappa_\alpha(\varepsilon x)], \qquad (9.9)$$

которая остается неизменной при обращении времени. Нечетную же часть

$$\bar{\varkappa}_\alpha(x) = {}^1/_2 [\varkappa_\alpha(x) - \varepsilon_\alpha \varkappa_\alpha(\varepsilon x)], \qquad (9.10)$$

меняющую знак при обращении времени, нужно задавать дополнительно.

Из (9), (10) и (7) имеем

$$\varkappa_\alpha(x) = \overset{+}{\varkappa}_\alpha(x) + \bar{\varkappa}_\alpha(x) =$$

$$= \bar{\varkappa}_\alpha(x) - {}^1/_2 \int\limits_{-\infty}^{\infty} [\exp(xs) - 1]\, s_\alpha s^{-2} G(s,\ x)\, ds. \qquad (9.11)$$

Подставляя это равенство в (6), находим

$$\bar{\varkappa}_\alpha(x)\, x_\alpha = - \int\limits_{-\infty}^{\infty} \{[\exp(xs)](1 - xs/2) - 1 - xs/2\}\, s^{-2} G(s, x)\, ds. \qquad (9.12)$$

Это равенство накладывает единственное ограничение на временно-нечетную часть $\bar{\varkappa}_\alpha(x)$. В случае временно-четных параметров $\bar{\varkappa}_\alpha(x) = 0$, так что правая часть равенства (12) равна нулю.

Перейдем теперь к рассмотрению квадратичных и более высоких степеней по y в равенстве (5). Удаляя из (5) члены, линейные по y и не зависящие от y, получаем такое равенство:

$$\int \exp(xs)\,[\exp(izs)-1-izs]\,s^{-2}G(s,\ x)\,ds = \int_{-\infty}^{\infty}[\exp(izs')-1-izs']\,(s')^{-2}\,G(-\varepsilon s',\ \varepsilon x)\,ds',$$

где вместо y мы поставили iz, а $-\varepsilon s$ обозначили через s'. Совершая обратное преобразование Фурье по z, отсюда находим производящее равенство

$$\exp(xs)\,G(s,\ x)=G(-\varepsilon s,\ \varepsilon x) \quad \text{при} \quad s\neq 0. \tag{9.13}$$

Итак, спектр $G(s,\ x)$, удовлетворяющий условиям (4), (13), определяет все изображение $R\ (y,\ x)$ за исключением временно-нечетной части $\varkappa_\alpha^-(x)$, ограниченной условием (12).

Согласно (3) и (5.31) имеем

$$\sum_{m=2}^{\infty}\frac{\beta^{m-1}}{m!}\varkappa_{\alpha_1\ldots\alpha_m}(x)\,y_{\alpha_1}\ldots y_{\alpha_m}=\int_{-\infty}^{\infty}[\exp(ys)-1-ys]\,s^{-2}G\ (s,x)\,ds.$$

Отсюда видно, что коэффициенты $\varkappa_{\alpha_1\alpha_2}(a)$, $\varkappa_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}(a)$, ..., описывающие флуктуации, определяют спектр, и обратно. Учитывая (8), видим, что указанные коэффициенты в случае временно-четных параметров полностью определяют коэффициент $\varkappa_\alpha(x)$. В общем случае имеется еще указанный ранее относительный произвол в выборе $\varkappa_\alpha^-(x)$.

Часто ставится обратная задача — задача определения коэффициентов, соответствующих флуктуациям, т. е. всего изображения $R\ (y,\ x)$, по первому коэффициенту $\varkappa_\alpha\ (x)$, который задается феноменологическими уравнениями и свободной энергией. Из вышеизложенного видно, что для этого следует подобрать спектр $G\ (y,\ a)$, удовлетворяющий условиям (4), производящему равенству (13), а также дополнительным равенствам (6) и (7). Конечно, при этом выбор спектра неоднозначен. Уточнить спектр помогают физические соображения, касающиеся механизма флуктуационного процесса, а также соображения простоты.

Мы не будем здесь приводить примеры подбора спектра, а ограничимся тем, что приведем несколько конкретных спектров.

3. Примеры спектров. 1) Возьмем изображение (7.25) для диодной модели нелинейного сопротивления. Сопоставляя (7.25) с (3), имеем

$$\varkappa_1\ (U)=-I_1\ [\exp\ (\beta epU)-\exp\ (-\beta eqU)\ ]; \tag{9.14}$$

$$\frac{I_1}{\beta e}\{[\exp\ (-\beta ey)-1+\beta ey]\exp\ (\beta epU)+ {}+[\exp\ (\beta ey)-1-\beta ey]\exp\ (-\beta eqU)\}= {}=\int[\exp\ (ys)-1-ys]\,s^{-2}G\,(s,\ U)\,ds. \tag{9.15}$$

Из (15) нетрудно получить

$$G(s,\ U) = \beta e l_1\,[\exp(\beta e p U)\,\delta(s+\beta e) + \\ + \exp(-\beta e q U)\,\delta(s-\beta e)]. \qquad (9.16)$$

Входящее сюда отношение e/kT можно считать макроскопической величиной.

Очевидно, что для этого спектра условия (4) выполняются. Легко проверить также, что он удовлетворяет производящему равенству (13). Кроме того, для выражений (14), (16) справедливо соотношение (8).

2) Обратимся теперь к химическим реакциям, которые анализируются при помощи параметров полноты реакции. Для этого случая нами было получено изображение (8.46). Сравнивая его с (3), нетрудно получить для случая двух реакций

$$G(s_1,\ s_2,\ A_1,\ A_2) = (RT)^{-1} V f_1(\xi(A))\,[\delta(s_1 - 1/RT) + \\ + \exp(A_1/RT)\,\delta(s_1 + 1/RT)]\,\delta(s_2) + (RT)^{-1} V f_2(\xi(A)) \times \\ \times [\delta(s_2 - 1/RT) + \exp(A_2/RT)\,\delta(s_2 + 1/RT)]\,\delta(s_1).$$

Каждый из двух членов правой части по форме напоминает (16) и удовлетворяет равенству типа (13).

В приведенных примерах параметры были четными по времени. Перейдем к случаю параметров различной четности.

3) Возьмем изображение (7.2), соответствующее случаю линейной релаксации при квадратичной свободной энергии. Сравнивая его с (3), имеем

$$\varkappa_\alpha(x) = l_{\alpha,\,\rho} x_\rho; \qquad (9.17)$$

$$l_{\alpha,\,\rho} y_\alpha y_\rho = -\int_{-\infty}^{\infty} [\exp(ys) - 1 - ys]\, s^{-2} G(s,\ x)\, ds, \qquad (9.18)$$

где

$$l_{\alpha,\,\rho} = -d_{\alpha\gamma} u_{\gamma\rho}^{-1}.$$

Будем искать функцию $G(s)$, удовлетворяющую равенству (18), в виде

$$G(s) = C\delta(s). \qquad (9.19)$$

Входящую сюда константу C найдем из равенства

$$\sum_\beta l_{\beta,\,\beta} = -{}^1\!/_2 \int_{-\infty}^{\infty} G(s)\, ds, \qquad (9.20)$$

получаемого из (18) двукратным дифференцированием по y_β, суммированием по β и приравниванием y нулю. Подстановка (19) в (20) дает

$$C = -2 \sum_{\beta} l_{\beta,\beta}.$$

Если теперь подставить (19) в (18), то получим

$$l_{\alpha,\gamma} y_\alpha y_\gamma = y_\alpha y_\gamma \sum_{\beta} l_{\beta,\beta} \int s_\alpha s_\gamma s^{-2} \delta(\boldsymbol{s})\, d\boldsymbol{s}. \tag{9.21}$$

Интеграл в правой части (21) дает неопределенность типа 0/0. Чтобы устранить эту неопределенность, следует рассматривать уточненные дельта-функции, введенные в приложении 2, п. 2. При этом (19) следует заменить на формулу

$$G(\boldsymbol{s}) = -2\, c_r \sum_{\beta} l_{\beta,\beta} p(\boldsymbol{s}/s)\, \delta_{\text{и}}(\boldsymbol{s}), \tag{9.22}$$

и равенство (21) примет вид

$$l_{\alpha,\gamma} y_\alpha y_\gamma = y_\alpha y_\gamma \sum_{\beta} l_{\beta,\beta} \int m_\alpha m_\gamma p(\boldsymbol{m})\, d\Omega. \tag{9.23}$$

Здесь использована формула (П2.18), интеграл соответствует интегрированию по обобщенным полярным углам r-мерного пространства. Из теории, изложенной в п. 2 приложения 2, видно, что равенство (23) будет удовлетворяться, если в качестве распределения $p(\boldsymbol{m})$ взять распределение (П2.26) при

$$s_{\alpha\beta} = {}^1/_2 \left(l_{\alpha,\beta} + l_{\beta,\alpha}\right) \Big/ \sum_{\beta} l_{\beta,\beta}.$$

Предполагается, что в рассматриваемом случае $\sum_{\beta} l_{\beta,\beta} \neq 0$.

Найденный спектр (22) неотрицателен. Применим равенство (13) к полученному спектру. Поскольку (13) несправедливо при $s = 0$, в (22) под дельта-функцией следует понимать некоторую аппроксимацию этой функции, имеющую конечную, но весьма малую ширину ε. Тогда точка $s = 0$ будет несущественна и ее можно не принимать во внимание. Подставляя (22) в (13), при указанной оговорке будем иметь

$$l_{\alpha,\beta} + l_{\beta,\alpha} = \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \left(l_{\alpha,\beta} + l_{\beta,\alpha}\right).$$

Для получения более сильного равенства

$$l_{\alpha,\beta} = \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta l_{\beta,\alpha},$$

т. е. равенства (7.3), следует использовать (17) и (7).

В приведенных примерах спектры дискретны. Конечно, это не всегда так. Если в марковском процессе происходят скачки на случайную величину, имеющую непрерывное распределение вероятностей, то спектр непрерывен.

ЗАМЕЧАНИЯ ПО ЛИТЕРАТУРЕ К ГЛАВЕ 2

Кинетический потенциал другим способом вводился в [7]. Впервые временна́я симметрия марковских процессов исследовалась Колмогоровым [24]. Для случая четных по времени переменных производящее равенство (в несколько другой, а именно — операторной форме) как следствие временной обратимости марковского процесса было впервые получено в [46] (равенство (7) из [46]). В этой же работе были введены изображения (5.32) коэффициентов кинетического уравнения, при помощи которых записываются точные соотношения, вытекающие из временной обратимости. Для случая как четных, так и нечетных по времени параметров производящее равенство (в операторной форме) было получено в [50].

Диодная модель нелинейного сопротивления была предложена в [43], там же был разрешен парадокс, связанный с детектированием тепловых флуктуаций, якобы противоречащим второму закону термодинамики.

С химическими реакциями и применением к ним равновесной и неравновесной термодинамики можно познакомиться в книгах [42, 39]. Однако в этих книгах не рассматривается кинетический потенциал и выполнимость производящего равенства для химических реакций, так что этот материал оригинален.

Разложение кинетического потенциала в спектр («каноническое представление») и соответствующие следствия из временной обратимости рассматривались в [7].

Глава 3

СЛЕДСТВИЯ ИЗ МАРКОВСКОГО ПРОИЗВОДЯЩЕГО РАВЕНСТВА

§ 10. Марковские ФДС

1. Соотношения, которым удовлетворяют $\varkappa_{\alpha_1 \dots \alpha_m}(x)$. Согласно (5.31) изображение кинетического потенциала можно представить в виде ряда, коэффициентами которого являются изображения $\varkappa_{\alpha_1 \dots \alpha_m}(x)$ коэффициентных функций $K_{\alpha_1 \dots \alpha_m}(B)$. Подставляя (5.31) в производящее равенство (6.33) и пользуясь разложением

$$R(y+x,\ x) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l!} \left(x_\gamma \frac{\partial}{\partial y_\gamma} \right)^l R(y,\ x),$$

получаем

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} (-1)^m \beta^m \varkappa_{\alpha_1 \dots \alpha_m}(\varepsilon x)\, \varepsilon_{\alpha_1} y_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_m} y_{\alpha_m} =$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} \beta^l x_{\gamma_1} \dots x_{\gamma_l} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(k-l)!} \beta^{k-l} \varkappa_{\alpha_1 \dots \alpha_{k-l} \gamma_1 \dots \gamma_l}(x)\, y_{\alpha_1} \dots y_{\alpha_{k-l}}. \quad (10.1)$$

Выделяя из (1) члены, имеющие порядок m по y, находим

$$\varkappa_{\alpha_1 \dots \alpha_m}(x) - (-1)^m \varepsilon_{\alpha_1} \dots \varepsilon_{\alpha_m} \varkappa_{\alpha_1 \dots \alpha_m}(\varepsilon x) =$$

$$= -\sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l!} \beta^l \varkappa_{\alpha_1 \dots \alpha_m \gamma_1 \dots \gamma_l}(x)\, x_{\gamma_1} \dots x_{\gamma_l}. \quad (10.2)$$

Здесь m пробегают значения 0, 1, 2, ..., причем $\varkappa_{\alpha_1 \dots \alpha_m} = 0$ при $m = 0$.

В частности, полагая $m = 0$ и $m = 1$, будем иметь

$$0 = -\beta \varkappa_\gamma(x)\, x_\gamma - {}^1/_2 \beta^2 \varkappa_{\gamma\delta}(x)\, x_\gamma x_\delta -$$

$$- {}^1/_6 \beta^3 \varkappa_{\gamma\delta\rho}(x)\, x_\gamma x_\delta x_\rho - {}^1/_{24} \beta^4 \varkappa_{\gamma\delta\rho\sigma}(x)\, x_\gamma x_\delta x_\rho x_\sigma - \dots, \quad (10.3)$$

$$\varkappa_\alpha(x) + \varepsilon_\alpha \varkappa_\alpha(\varepsilon x) =$$

$$= -\beta \varkappa_{\alpha\gamma}(x)\, x_\gamma - {}^1/_2 \beta^2 \varkappa_{\alpha\gamma\delta}(x)\, x_\gamma x_\delta - {}^1/_6 \varkappa_{\alpha\gamma\delta\rho} x_\gamma x_\delta x_\rho - \dots \quad (10.4)$$

Равенство (3) эквивалентно (5.28) и его можно вывести только из условия динамического равновесия, не используя условие временной обратимости. Равенство же (4) и другие равенства из (2) основаны, кроме того, на временной обратимости.

Введем особые обозначения для производных от $\varkappa_{\alpha_1\ldots\alpha_m}(x)$ в нулевой точке:

$$l_{\alpha_1\ldots\alpha_m,\,\beta_1\ldots\beta_n} = \frac{\partial^n \varkappa_{\alpha_1\ldots\alpha_m}(x)}{\partial x_{\beta_1}\ldots\partial x_{\beta_n}} \quad \text{при} \quad x=0, \tag{10.5}$$

$n = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$ Если в (2) положить $x = 0$, то будем иметь

$$\begin{gathered} \varepsilon_{\alpha_1}\ldots\varepsilon_{\alpha_m} l_{\alpha_1\ldots\alpha_m} = (-1)^m\, l_{\alpha_1\ldots\alpha_m} \\ \text{или} \\ l_{\alpha_1\ldots\alpha_m} = 0 \quad \text{при} \quad \varepsilon_{\alpha_1}\ldots\varepsilon_{\alpha_m} = -(-1)^m. \end{gathered} \tag{10.6}$$

Дифференцируя (2) по x_β и полагая $x = 0$, получим

$$[1-(-1)^m \varepsilon_{\alpha_1}\ldots\varepsilon_{\alpha_m}\varepsilon_\beta]\, l_{\alpha_1\ldots\alpha_m,\,\beta} = -(kT)^{-1}\, l_{\alpha_1\ldots\alpha_m\beta} \tag{10.7}$$

($m = 0,\ 1,\ \ldots$). Далее можно продифференцировать (2) по x дважды и положить $x = 0$ и т. д. Это даст набор соотношений, связывающих между собой $l_{\alpha_1\ldots\alpha_m,\,\beta_1\ldots\beta_n}$. Мы будем здесь интересоваться только соотношениями, затрагивающими матрицы $l_{\alpha_1\ldots\alpha_m,\,\beta_1\ldots\beta_n}$ с числом индексов не больше четырех ($m + n \leqslant 4$).

2. Основные флуктуационно-диссипационные соотношения.

1) Одноиндексные соотношения. Положив $m = 0$ в (7), получаем соотношение

$$l_\beta = 0 \text{ при любых } \beta. \tag{10.8}$$

Это равенство, или, иначе говоря, равенство $\varkappa_\beta(0) = 0$, согласуется с требованием второго закона термодинамики, согласно чему потоки $J_\alpha = \dot{A}_\alpha$ равны нулю при отсутствии внешних сил, т. е. при термодинамическом равновесии. На примере нелинейного сопротивления этот факт обсуждался в п. 7.3.

2) Двухиндексные соотношения. Полагая $m = 1$ в (7), находим

$$l_{\alpha\beta} = -kT\,(1+\varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta)\, l_{\alpha,\,\beta}. \tag{10.9}$$

Далее, если продифференцировать (3) по x_α и x_β и положить после этого $x = 0$, будем иметь

$$l_{\alpha\beta} = -kT\,(l_{\alpha,\,\beta} + l_{\beta,\,\alpha}). \tag{10.10}$$

Других независимых двухиндексных соотношений не имеется. Вычитая из (10) равенство (9), получаем

$$l_{\beta,\,\alpha} = \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta l_{\alpha,\,\beta}. \tag{10.11}$$

Равенства (11) и (10) (или равенство (9)) можно считать основными двухиндексными ФДС. Соотношение (11) называется соотношением Онзагера — Казимира. Это единственное соотношение марковской неравновесной термодинамики (если не считать (8)), которое не включает флуктуационных матриц $l_{\alpha 1\ldots\alpha_m,\,\beta_1\ldots\beta_n}$, $m \geqslant 2$. В случае временно-четных параметров (11) принимает вид

$$l_{\beta,\,\alpha} = l_{\alpha,\,\beta}. \tag{10.12}$$

Данное соотношение было получено Онзагером в 1931 г. и называется его именем.

3) Трехиндексные соотношения. Продифференцируем (3) по x_α, x_β, x_γ, а (4) — по x_β, x_γ и положим $x = 0$. Это дает

$$l_{\alpha\beta\gamma} + kT\,(l_{\alpha\beta,\,\gamma} + l_{\alpha\gamma,\,\beta} + l_{\beta\gamma,\,\alpha}) + (kT)^2\,(l_{\alpha,\,\beta\gamma} + l_{\beta,\,\alpha\gamma} + l_{\gamma,\,\alpha\beta}) = 0,$$

$$l_{\alpha\beta\gamma} + kT\,(l_{\alpha\beta,\,\gamma} + l_{\alpha\gamma,\,\beta}) + (kT)^2\,(1 + \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma)\,l_{\alpha,\,\beta\gamma} = 0.$$

Вычитая из первого равенства второе, находим

$$l_{\beta\gamma,\,\alpha} = kT\,(\varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma l_{\alpha,\,\beta\gamma} - l_{\beta,\,\alpha\gamma} - l_{\gamma,\,\alpha\beta}). \qquad (10.13)$$

Теперь используем равенство (7), положив в нем $m = 2$. Имеем

$$l_{\alpha\beta\gamma} = -kT\,(1 - \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma)\,l_{\alpha\beta,\,\gamma}.$$

Если сюда подставить (13), получим

$$l_{\alpha\beta\gamma} = (kT)^2\,(1 - \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma)\,(l_{\alpha,\,\beta\gamma} + l_{\beta,\,\alpha\gamma} + l_{\gamma,\,\alpha\beta}). \qquad (10.14)$$

Соотношения (13) и (14) являются основными. Других независимых трехиндексных соотношений нет. Так, если в (6) положить $m = 3$, то получим соотношение $l_{\alpha\beta\gamma} = 0$ при $\varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma = 1$, вытекающее из (14).

Согласно (13) и (14) все флуктуационные трехиндексные коэффициенты $l_{\alpha\beta,\,\gamma}$, $l_{\alpha\beta\gamma}$ выражаются через нефлуктуационный коэффициент $l_{\alpha,\,\beta\gamma}$, который можно найти при помощи феноменологического уравнения и свободной энергии. В этом отношении трехиндексный случай аналогичен двухиндексному, когда по формуле (10) флуктуационный коэффициент $l_{\alpha\beta}$ тоже выражается через нефлуктуационный $l_{\alpha,\,\beta}$.

4) Четырехиндексные соотношения. Дифференцируя (3) по x_α, x_β, x_γ, x_δ в нулевой точке, находим

$$\begin{aligned} &l_{\alpha\beta\gamma\delta} + kT\,(l_{\alpha\beta\gamma,\,\delta} + l_{\alpha\beta\delta,\,\gamma} + l_{\alpha\gamma\delta,\,\beta} + l_{\beta\gamma\delta,\,\alpha}) + \\ &\quad + (kT)^2\,(l_{\alpha\beta,\,\gamma\delta} + l_{\alpha\gamma,\,\beta\delta} + l_{\alpha\delta,\,\beta\gamma} + l_{\beta\gamma,\,\alpha\delta} + l_{\beta\delta,\,\alpha\gamma} + l_{\gamma\delta,\,\alpha\beta}) + \\ &\qquad + (kT)^3\,(l_{\alpha,\,\beta\gamma\delta} + l_{\beta,\,\alpha\gamma\delta} + l_{\gamma,\,\alpha\beta\delta} + l_{\delta,\,\alpha\beta\gamma}) = 0. \end{aligned} \qquad (10.15)$$

Если же продифференцировать (4) по β, γ, δ в нулевой точке, то получим

$$\begin{aligned} &l_{\alpha\beta\gamma\delta} + kT\,(l_{\alpha\beta\gamma,\,\delta} + l_{\alpha\beta\delta,\gamma} + l_{\alpha\gamma\delta,\,\beta}) + \\ &+ (kT)^2\,(l_{\alpha\beta,\,\gamma\delta} + l_{\alpha\gamma,\,\beta\delta} + l_{\alpha\delta,\,\beta\gamma}) + (1 + \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma\varepsilon_\delta)\,l_{\alpha,\,\beta\gamma\delta} = 0. \end{aligned} \qquad (10.16)$$

Наконец, если взять равенство (2) при $m = 2$, $\alpha_1 = \alpha$, $\alpha_2 = \beta$ и продифференцировать его по x_γ и x_δ и положить $x = 0$, то будем иметь

$$l_{\alpha\beta\gamma\delta} + kT\,(l_{\alpha\beta\gamma,\,\delta} + l_{\alpha\beta\delta,\,\gamma}) + (kT)^2\,(1 - \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma\varepsilon_\delta)\,l_{\alpha\beta,\gamma\delta} = 0. \qquad (10.17)$$

Вычитая равенство (16) из (15), получаем

$$\begin{aligned} &l_{\beta\gamma\delta,\,\alpha} + kT\,(l_{\beta\gamma,\,\alpha\delta} + l_{\beta\delta,\,\alpha\gamma} + l_{\gamma\delta,\,\alpha\beta}) + \\ &\qquad + (kT)^2\,(l_{\beta,\,\alpha\gamma\delta} + l_{\gamma,\,\alpha\beta\delta} + l_{\delta,\,\alpha\beta\gamma} - \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma\varepsilon_\delta l_{\alpha,\,\beta\gamma\delta}) = 0. \end{aligned} \qquad (10.18)$$

Вычитание же равенства (17) из (16) дает

$$l_{\alpha\gamma\delta,\,\beta} + kT\,(l_{\alpha\gamma,\,\beta\delta} + l_{\alpha\delta,\,\beta\gamma} + \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma\varepsilon_\delta l_{\alpha\beta,\,\gamma\delta}) + (kT)^2\,(1 + \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma\varepsilon_\delta)\,l_{\alpha,\,\beta\gamma\delta} = 0$$

или, если здесь поменять местами α и β,

$$l_{\beta\gamma\delta,\,\alpha} + kT\,(l_{\beta\gamma,\,\alpha\delta} + l_{\beta\delta,\,\alpha\gamma} + \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma\varepsilon_\delta l_{\alpha\beta,\,\gamma\delta}) + (kT)^2\,(1 + \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma\varepsilon_\delta)\,l_{\beta,\,\alpha\gamma\delta} = 0. \qquad (10.19)$$

Теперь вычтем (19) из (18) и получим

$$l_{\gamma\delta,\,\alpha\beta} - \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma\varepsilon_\delta l_{\alpha\beta,\,\gamma\delta} + kT\,[l_{\gamma,\,\alpha\beta\delta} + l_{\delta,\,\alpha\beta\gamma} - \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma\varepsilon_\delta\,(l_{\alpha,\,\beta\gamma\delta} + l_{\beta,\,\alpha\gamma\delta})] = 0. \qquad (10.20)$$

Если ввести обозначение

$$c_{\alpha\beta,\,\gamma\delta} = (kT)^{-1}\,l_{\alpha\beta,\,\gamma\delta} + l_{\alpha,\,\beta\gamma\delta} + l_{\beta,\,\alpha\gamma\delta}, \qquad (10.21)$$

то равенство (20), как нетрудно видеть, можно записать так:

$$c_{\gamma\delta,\,\alpha\beta} = \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma\varepsilon_\delta c_{\alpha\beta,\,\gamma\delta}. \qquad (10.22)$$

Если (21) разрешить относительно $l_{\alpha\beta,\,\gamma\delta}$ и полученное равенство

$$l_{\alpha\beta,\,\gamma\delta} = kT\,(c_{\alpha\beta,\,\gamma\delta} - l_{\alpha,\,\beta\gamma\delta} - l_{\beta,\,\alpha\gamma\delta}) \qquad (10.23)$$

подставить в (18), то будем иметь

$$l_{\alpha\beta\gamma,\,\delta} = (kT)^2\,(l_{\alpha,\,\beta\gamma\delta} + l_{\beta,\,\alpha\gamma\delta} + l_{\gamma,\,\alpha\beta\delta} + \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma\varepsilon_\delta l_{\delta,\,\alpha\beta\gamma} - c_{\alpha\beta,\,\gamma\delta} - c_{\alpha\gamma,\,\beta\delta} - c_{\beta\gamma,\,\alpha\delta}). \qquad (10.24)$$

Наконец, учитывая формулу

$$(1 + \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma\varepsilon_\delta)\,l_{\alpha\beta\gamma,\,\delta} = -(kT)^{-1}\,l_{\alpha\beta\gamma\delta},$$

вытекающую из (7) при $m = 3$, находим

$$l_{\alpha\beta\gamma\delta} = (kT)^3\,(1 + \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma\varepsilon_\delta)\,(c_{\alpha\beta,\,\gamma\delta} + c_{\alpha\gamma,\,\beta\delta} + c_{\beta\gamma,\,\alpha\delta} - l_{\alpha,\,\beta\gamma\delta} - l_{\beta,\,\alpha\gamma\delta} - l_{\gamma,\,\alpha\beta\delta} - l_{\delta,\,\alpha\beta\gamma}). \qquad (10.25)$$

Равенства (22)—(25) будем считать основными четырехиндексными ФДС. Нетрудно проверить, что они исчерпывают все независимые четырехиндексные соотношения.

Из полученных ФДС видно, что в четырехиндексном случае нефлуктуационные коэффициенты $l_{\alpha,\beta\gamma\delta}$ не определяют полностью флуктуационные коэффициенты $l_{\alpha\beta,\gamma\delta}$, $l_{\alpha\beta\gamma,\delta}$, $l_{\alpha\beta\gamma\delta}$. Для полного определения последних требуется дополнительно задать матрицу $c_{\alpha\beta,\gamma\delta}$, которую мы будем называть диссипационно-неопределяемой и которая обязана удовлетворять условию (22). В данном отношении четырехиндексный случай в корне отличается от двухиндексного и трехиндексного.

Число независимых элементов (параметров) в матрице $c_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ уменьшается, благодаря условиям симметрии $c_{\alpha\beta,\gamma\delta} = c_{\beta\alpha,\gamma\delta} = c_{\alpha\beta,\delta\gamma}$ и равенству (22). Дополнительное уменьшение числа диссипационно-неопределяемых параметров происходит в том случае, когда рассматриваемая система обладает какими-то свойствами симметрии, например, симметрией относительно поворотов (изотропностью).

3. Модифицированные ФДС. Кроме того варианта теории, который изложен в пп. 1 и 2, возможен модифицированный вариант, в котором за исходное берется производящее равенство (6.35) и разложение (5.43). Вместо (5) теперь введем матрицы

$$L_{\alpha_1\ldots\alpha_m,\,\beta_1\ldots\beta_n} = \frac{\partial^n \lambda_{\alpha_1\ldots\alpha_m}(X)}{\partial X_{\beta_1}\ldots\partial X_{\beta_n}} \quad \text{при } X = 0. \tag{10.26}$$

Входящие в равенство (26) функции $\lambda_{\alpha_1\ldots\alpha_m}(X)$ определяются формулой (5.44). Нетрудно видеть, что в данном варианте можно произвести выкладки, аналогичные тем, которые были проведены в пп. 1, 2. В результате можно получить модифицированные ФДС, которые будут отличаться от ФДС, найденных в п. 2, только тем, что в них вместо kT будет фигурировать k. Так, например, вместо (10), (11), (13), (14) будем иметь соотношения

$$\begin{gathered} L_{\alpha\beta} = -k\,(L_{\alpha,\,\beta} + L_{\beta,\,\alpha}), \quad L_{\beta,\,\alpha} = \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta L_{\alpha,\,\beta}, \\ L_{\alpha\beta,\,\gamma} = k\,(\varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma L_{\gamma,\,\alpha\beta} - L_{\alpha,\,\beta\gamma} - L_{\beta,\,\alpha\gamma}), \\ L_{\alpha\beta\gamma} = 2k^2\vartheta^-_{\alpha\beta\gamma}\,(L_{\alpha,\,\beta\gamma} + L_{\beta,\,\alpha\gamma} + L_{\gamma,\,\alpha\beta}) \end{gathered} \tag{10.27}$$

($2\vartheta^-_{\alpha\beta\gamma} = 1 - \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma$). Как и ФДС из п. 2, эти соотношения являются точными.

4. Обобщение ФДС на случай присутствия внешнего магнитного поля и т. п. Условие временной обратимости (6.1), лежащее в основе теории, несправедливо, если рассматриваемая система помещена во внешнее магнитное поле, если система находится во вращении и т. п., короче, если гамильтониан $\mathscr{H}(q,\ p)$ зависит от нечетных внешних параметров. Останавливаясь для конкретности на случае магнитного поля, имеем гамильтониан $\mathscr{H}(q,\ p,\ \boldsymbol{H})$. Вместо (6.1) он удовлетворяет такому соотношению:

$$\mathscr{H}(q,\ -p,\ -\boldsymbol{H}) = \mathscr{H}(q,\ p,\ \boldsymbol{H}). \tag{10.28}$$

В случае вращения с угловой скоростью Ω будем иметь $\mathscr{H}(\varepsilon z, -\Omega) = \mathscr{H}(z,\ \Omega)$ и т. п.

При условии временной обратимости (28) рассмотрение, приведенное в пп. 6.1—6.4, будет справедливо только, если в нем произвести соответствующие уточнения. Именно, обращение времени всюду должно сопровождаться изменением знака магнитного поля. При этом вместо (6.21) будет справедливо равенство

$$L_{\varepsilon B',\,\varepsilon B}(-\boldsymbol{H})\,w(\varepsilon B \mid -\boldsymbol{H}) = L_{BB'}(\boldsymbol{H})\,w(B' \mid \boldsymbol{H}),$$

а вместо (6.33) — производящее равенство

$$R(y + x,\ x,\ \boldsymbol{H}) = R(-\varepsilon y,\ \varepsilon x, -\boldsymbol{H}). \tag{10.29}$$

Если исходить из (29) вместо (6.33), то, как нетрудно понять, выкладки, приведенные в пп. 1 и 2, сохранят свое значение, но при этом в тех членах, которые содержат сигнатуры ε, нужно изменить знак у магнитного поля. Так, вместо (11) и (13) будем иметь

$$\begin{gathered} l_{\beta,\,\alpha}(\boldsymbol{H}) = \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta l_{\alpha,\,\beta}(-\boldsymbol{H}); \\ l_{\beta\gamma,\,\alpha}(\boldsymbol{H}) = kT\,[\varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma l_{\alpha,\,\beta\gamma}(-\boldsymbol{H}) - l_{\beta,\,\alpha\gamma}(\boldsymbol{H}) - l_{\gamma,\,\alpha\beta}(\boldsymbol{H})]. \end{gathered} \tag{10.30}$$

Аналогичные изменения следует произвести и в других основных ФДС. В формуле (10), вытекающей только из динамического равновесия, никаких изменений не произойдет. Если вместо $\boldsymbol{H}$ имеются другие нечетные по времени внешние параметры, то $\boldsymbol{H}$ в соотношениях (30) и других нужно заменить на них.

5. Функции R_+, R_- и связь между ними. Из п. 2 видно, что соотношения, получаемые дифференцированием равенств (2) в нулевой точке, частично дублируют друг друга, т. е. не все соотношения являются независимыми друг от друга. Чтобы получить независимые друг от друга соотношения, следует изменить способ их вывода. Равенством

$$2R_\pm(y,\ x) = R(y,\ x) \pm R(-\varepsilon y,\ \varepsilon x) \tag{10.31}$$

введем вспомогательные функции. Из (31) следует, что

$$\begin{gathered} R(y,\ x) = R_+(y,\ x) + R_-(y,\ x), \\ R(-\varepsilon y,\ \varepsilon x) = R_+(y,\ x) - R_-(y,\ x). \end{gathered} \tag{10.32}$$

Подставляя (32) в производящее равенство (6.30), получаем

$$[\exp(x\partial/\partial y) + 1]\,R_-(y,\ x) = -[\exp(x\partial/\partial y) - 1]R_+(y,\ x).$$

Подействовав на обе части полученного равенства оператором $[\exp(x\,\partial/\partial y) + 1]^{-1}$, будем иметь

$$R_-(y,\ x) = -\mathrm{th}\,({}^1/{}_2 x\,\partial/\partial y)\,R_+(y,\ x). \tag{10.33}$$

Это равенство — одна из форм производящего равенства. Видим, что нечетная часть R_- изображения полностью определяется четной частью R_+. Входящую в (33) функцию $\mathrm{th}\,(z/2)$ можно представить в виде ряда

$$\mathrm{th}\,(z/2) = \sum_{j=0}^{\infty} c_{2j+1} z^{2j+1}, \tag{10.34}$$

где

$$c_{2j+1} = 2\,\frac{2^{2j+2}-1}{(2j+2)!}\,B_{2j+2};$$

B_{2j+2} — числа Бернулли. Первые три коэффициента ряда (34):

$$c_1 = {}^1/{}_2, \quad c_3 = -{}^1/{}_{24}, \quad c_5 = {}^1/{}_{240}. \tag{10.35}$$

Подставляя (5.31) в (31), будем иметь

$$R_\pm(y,\ x) = \\ = \frac{1}{2}\sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!}\,\beta^{m-1}\,[\varkappa_{\alpha_1\ldots\alpha_m}(x) \pm (-1)^m \varepsilon_{\alpha_1}\ldots\varepsilon_{\alpha_m}\varkappa_{\alpha_1\ldots\alpha_m}(\varepsilon x)]\,y_{\alpha_1}\ldots y_{\alpha_m}. \tag{10.36}$$

Если теперь подставить (36) в (33) при учете (34) и выделить члены, имеющие порядок y^m, то получим равенства, заменяющие (2). В их левой части будет стоять то же самое выражение, а в правой вместо ряда с коэффициентами $1/l!$ будет стоять ряд с коэффициентами c_{2j+1}.

6. Другая форма многоиндексных соотношений. Если равенства, о которых только что говорилось, продифференцировать несколько раз по x в нулевой точке, то получим новую систему многоиндексных соотношений, не содержащую дублирования. Их можно вывести также несколько иначе.

При учете (5) формулы (36) можно записать в виде

$$R_{\pm}(y,\ x)=\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{m!\,n!}\beta^{m-1}2^{-1}\left[1\pm(-1)^m\varepsilon_{\alpha_1}\ldots\varepsilon_{\alpha_m}\varepsilon_{\beta_1}\ldots\varepsilon_{\beta_n}\right]\times$$
$$\times\, l_{\alpha_1\ldots\alpha_m,\ \beta_1\ldots\beta_n}y_{\alpha_1}\ldots y_{\alpha_m}x_{\beta_1}\ldots x_{\beta_n}$$

или

$$R_{+}(y,\ x)=U_{+}R(y,\ x),\quad R_{-}(y,\ x)=U_{-}R(y,\ x). \tag{10.37}$$

Здесь U_{+} — оператор, оставляющий в разложении функции R только те члены, для которых

$$(-1)^m\varepsilon_{\alpha_1}\ldots\varepsilon_{\alpha_m}\varepsilon_{\beta_1}\ldots\varepsilon_{\beta_n}=1,$$

и отбрасывающий остальные, а U_{-} — оператор, оставляющий лишь члены с

$$(-1)^m\varepsilon_{\alpha_1}\ldots\varepsilon_{\alpha_m}\varepsilon_{\beta_1}\ldots\varepsilon_{\beta_n}=-1. \tag{10.38}$$

Подстановка (37) в (33) дает

$$U_{-}R(y,\ x)=-\operatorname{th}(2^{-1}x\,\partial/\partial y)\,U_{+}R(y,\ x). \tag{10.39}$$

Анализируя действие операторов $x\,(\partial/\partial y)\,U_{+}$, $U_{-}x\partial/\partial y$ и др. на ряд по степеням x и y, нетрудно убедиться, что справедливы такие соотношения:

$$(x\,\partial/\partial y)\,U_{+}=U_{-}x\partial/\partial y,\quad (x\,\partial/\partial y)^2\,U_{+}=U_{+}\,(x\,\partial/\partial y)^2;$$

и, следовательно,

$$\operatorname{th}(2^{-1}x\,\partial/\partial y)\,U_{+}=U_{-}\operatorname{th}(2^{-1}x\,\partial/\partial y). \tag{10.40}$$

Вследствие (40) равенство (39) принимает вид

$$U_{-}\left[R(y,\ x)+\operatorname{th}(2^{-1}x\,\partial/\partial y)\,R(y,\ x)\right]=0. \tag{10.41}$$

Рассмотрим несколько подробнее, как действует оператор $x\,\partial/\partial y$ на ряд

$$F=\sum_{m,\ n}\frac{\beta^m}{m!\,n!}b_{\alpha_1\ldots\alpha_m,\ \beta_1\ldots\beta_n}y_{\alpha_1}\ldots y_{\alpha_m}x_{\beta_1}\ldots x_{\beta_n}.$$

Имеем

$$x_\gamma\,\partial F/\partial y_\gamma=$$
$$=\sum_{m,\ n}\frac{\beta^m}{(m-1)!\,n!}b_{\alpha_1\ldots\alpha_{m-1}\gamma,\ \beta_1\ldots\beta_n}y_{\alpha_1}\ldots y_{\alpha_{m-1}}x_{\beta_1}\ldots x_{\beta_n}x_\gamma. \tag{10.42}$$

Запишем этот ряд в виде

$$\sum \frac{1}{k!\,l!}\beta^k \bar b_{\alpha_1\ldots\alpha_k,\ \beta_1\ldots\beta_l} y_{\alpha_1}\ldots y_{\alpha_k} x_{\beta_1}\ldots x_{\beta_l}, \tag{10.43}$$

где $\bar b_{\alpha_1\ldots\alpha_k,\ \beta_1\ldots\beta_l}$ предполагается симметричной по индексам $\alpha_1, \cdots, \alpha_k$, а также по индексам $\beta_1, \ldots, \beta_l$. Сравнивая (42) и (43) при $k = m - 1$, $l = n + 1$, получаем

$$\bar b_{\alpha_1\ldots\alpha_k,\ \beta_1\ldots\beta_l} = \beta \sum_{i=1}^{l} b_{\alpha_1\ldots\alpha_k\beta_i,\ \beta_1\ldots\beta_{i-1}\beta_{i+1}\ldots\beta_l}. \tag{10.44}$$

Будем трактовать (44) как результат действия некоторого оператора Q, переводящего $b_{\alpha_1\ldots\alpha_{k+1},\ \beta_1\ldots\beta_{l-1}}$ в $\bar b_{\alpha_1\ldots\alpha_k,\ \beta_1\ldots\beta_l}$: $\bar b_{\alpha_1\ldots\alpha_k,\ \beta_1\ldots\beta_l} = Qb_{\alpha_1\ldots\alpha_{k+1},\ \beta_1\ldots\beta_{l-1}}$.

Тогда вследствие (44) будем иметь

$$(Qb)_{\alpha_1\ldots\alpha_k,\ \beta_1\ldots\beta_l} = \beta \sum_{i=1}^{l} b_{\alpha_1\ldots\alpha_k\beta_i,\ \beta_1\ldots\beta_{i-1}\beta_{i+1}\ldots\beta_l}. \tag{10.45}$$

Эта формула указывает, как действует оператор Q. Итак, мы видим, что действие оператора $x\,\partial/\partial y$ на ряд F эквивалентно действию оператора Q на коэффициенты ряда. Учитывая это при подстановке ряда

$$R(y,\ x) = \sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{m!\,n!}\beta^{m-1} l_{\alpha_1\ldots\alpha_m,\ \beta_1\ldots\beta_n} y_{\alpha_1}\ldots y_{\alpha_m} x_{\beta_1}\ldots x_{\beta_n}$$

в (41) и принимая во внимание наличие оператора U_-, указывающего, что следует отобрать члены, для которых справедливо (38), получаем

$$l_{\alpha_1\ldots\alpha_m,\ \beta_1\ldots\beta_n} = -(\mathrm{th}\,(^1/_2 Q)\,l)_{\alpha_1\ldots\alpha_m,\ \beta_1\ldots\beta_n}$$

или в силу (34)

$$l_{\alpha_1\ldots\alpha_m,\ \beta_1\ldots\beta_n} = -\sum_{j\geqslant 0} c_{2j+1} Q^{2j+1} l_{\alpha_1\ldots\alpha_m,\ \beta_1\ldots\beta_n} \tag{10.46}$$

при $(-1)^m \varepsilon_{\alpha_1}\ldots\varepsilon_{\alpha_m}\varepsilon_{\beta_1}\ldots\varepsilon_{\beta_n} = -1$.

Ряд, стоящий в правой части (46), вовсе не является бесконечным. Из (45) видно, что действие оператора Q уменьшает число индексов, стоящих справа от запятой. Это число не может быть отрицательным. Поэтому $Q^{2j+1} l_{\alpha_1\ldots\alpha_m,\ \beta_1\ldots\beta_n} = 0$ при $2j + 1 > n$. Число членов в правой части (46) равно целой части дроби $(n + 1)/2$.

Формула (46) и есть искомая новая форма многоиндексных соотношений. В частности, учитывая (35) и (45), имеем такие соотношения:

$$l_{\alpha_1\ldots\alpha_m} = 0 \text{ при } \varepsilon_{\alpha_1}\ldots\varepsilon_{\alpha_m} = (-1)^{m+1}, \quad m = 1,\ 2, \ldots;$$

$$l_{\alpha_1\ldots\alpha_m\beta} = -2kTl_{\alpha_1\ldots\alpha_m,\ \beta} \text{ при } \varepsilon_{\alpha_1}\ldots\varepsilon_{\alpha_m}\varepsilon_\beta = (-1)^{m+1}, \quad m = 0,\ 1, \ldots;$$

$$l_{\alpha_1\ldots\alpha_m\beta,\ \gamma} + l_{\alpha_1\ldots\alpha_m\gamma,\ \beta} = -2kTl_{\alpha_1\ldots\alpha_m,\ \beta\gamma}$$

$$\text{при } \varepsilon_{\alpha_1}\ldots\varepsilon_{\alpha_m}\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma = (-1)^{m+1}, \quad m = 0,\ 1, \ldots$$

Все эти и другие соотношения из (46) независимы друг от друга. При помощи них также можно получить основные двух-, трех- и четырехиндексные ФДС, выведенные в п. 2.

§ 11. Использование ФДС для приближенного определения коэффициентных функций

1. Феноменологическое уравнение, исходное и приведенное. Пусть неравновесные средние $A_\alpha = \langle B_\alpha \rangle$ удовлетворяют феноменологическим уравнениям

$$\dot{A}_\alpha = \varphi_\alpha(A), \qquad \alpha = 1, \ldots, r. \tag{11.1}$$

Отсутствие последействия в (1) согласуется с предположением, что процесс $B(t)$ является процессом без последействия, т. е. процессом Маркова. По виду феноменологических уравнений (1) и свободной энергии $F(A)$ можно приближенно определить коэффициенты кинетического уравнения. Этим мы займемся в данном параграфе.

Удобно предположить, что равновесные значения A^0_α, минимизирующие свободную энергию, равны нулю; это предположение не связано с ограничением общности. Тогда

$$\partial F(A)/\partial A_\alpha = 0 \text{ при } A = 0. \tag{11.2}$$

Поскольку равновесные значения являются стабильными, не меняющимися во времени, правая часть уравнений (1) должна удовлетворять равенству

$$\varphi_\alpha(0) = 0, \qquad \alpha = 1, \ldots, r. \tag{11.3}$$

Нужно заметить, что феноменологическое уравнение (1) носит макроскопический характер. Поэтому функцию $\varphi_\alpha(A)$ нельзя считать определенной с микроскопической точностью, — иначе говоря, $\varphi_\alpha(A)$ определяются с погрешностью $o(1)$ по параметру kT. Функции $\varphi_\alpha(A)$ поэтому с одинаковым успехом можно интерпретировать и как $\varphi_\alpha(\langle B \rangle)$, и как $\langle \varphi_\alpha(B) \rangle$. Несмотря на это, требуем, дополнительно, чтобы равенство (3) для выбранных функций $\varphi_\alpha(A)$ выполнялось точно.

Записывая формулу (5.55) для значения $m = 1$, имеем

$$\langle \dot{B}_\alpha \rangle_x = \varkappa_\alpha(x), \tag{11.4}$$

где

$$\langle \ldots \rangle_x = \int \langle \ldots \rangle_B \, w_x(B) \, dB.$$

Если $\langle \dot{B} \rangle_x$ интерпретировать как $\dot{A}_\alpha(x)$, то (4) примет вид

$$\dot{A}_\alpha = \varkappa_\alpha(x) \quad \text{при} \quad x = x(A). \tag{11.5}$$

Это уравнение называем феноменологическим уравнением в приведенной форме. Сравнение (5) с (1) дает

$$\varphi_\alpha(A) = \varkappa_\alpha(x(A)). \tag{11.6}$$

Поскольку функции $\varphi_\alpha(A)$ не точны, в равенстве (6) нет смысла брать точную зависимость $x(A)$. Достаточно взять простую зависимость (5.30). Тогда будем иметь

$$\varphi_\alpha(A) = \varkappa_\alpha(\partial F(A)/\partial A). \tag{11.7}$$

Последняя формула позволяет найти функции $\varkappa_\alpha(x)$, если известно уравнение (1). Если преобразованием Лежандра

$$G(x) = F(A(x)) - xA(x) \tag{11.8}$$

(где зависимость $A(x)$ обратна $x = \partial F(A)/\partial A$) ввести функцию $G(x)$, то будет справедливо равенство

$$A_\alpha = -\partial G(x)/\partial x_\alpha.$$

Учитывая его, приводим равенство (7) к виду

$$\varkappa_\alpha(x) = \varphi_\alpha(-\partial G(x)/\partial x). \tag{11.9}$$

Дифференцируя (9) по x_{β_1}, x_{β_2}, … и полагая $x = 0$, можно в соответствии с формулой (10.5) найти $l_{\alpha,\,\beta_1\beta_2\ldots\beta_m}$.

Затем по этим матрицам, применяя марковские ФДС, можно найти другие матрицы $l_{\alpha\beta}$, $l_{\alpha\beta,\gamma}$, …, $l_{\alpha\beta\gamma}$, … и т. п. По ним уже можно найти коэффициентные функции $K_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(B)$.

2. Приближенная связь между коэффициентной функцией и ее изображением. Точная формула связи (5.32) между функциями $K_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(B)$ и $\varkappa_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(x)$ не очень удобна для использования. Выведем несколько более простых, но приближенных формул. Обозначим

$$m_\alpha(x) = \langle B_\alpha\rangle_x \equiv \int B_\alpha w_x(B)\,dB$$

и $\Delta B_\alpha = B_\alpha - m_\alpha(x)$. Тогда (5.32) можно записать в виде

$$\varkappa_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(x) = \langle K_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(m(x) + \Delta B)\rangle_x.$$

Производя разложение в ряд по ΔB, отсюда получаем

$$\varkappa_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(x) = \Big\langle K_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(m(x)) + \frac{\partial K_{\alpha_1\ldots\alpha_n}}{\partial B_\beta}(m(x))\,\Delta B_\beta + {}$$
$$+ \frac{1}{2}\,\frac{\partial B_{\alpha_1\ldots\alpha_n}}{\partial B_\beta\,\partial B_\gamma}(m(x))\,\Delta B_\beta\,\Delta B_\gamma + \cdots\Big\rangle_x =$$
$$= K_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(m(x)) + \frac{1}{2}\,\frac{\partial K_{\alpha_1\ldots\alpha_n}}{\partial B_\beta\,\partial B_\gamma}(m(x))\,\langle\Delta B_\beta\,\Delta B_\gamma\rangle_x + \cdots \tag{11.10}$$

Равенством

$$\exp(-\beta\Phi(x)) = \int \exp(\beta x B - \beta F(B))\,dB, \tag{11.10a}$$

напоминающим (2.60), введем функцию $\Phi(x)$. Для нее, как нетрудно проверить, будут справедливы формулы

$$\langle B_\alpha\rangle_x \equiv m_\alpha(x) = -\partial\Phi(x)/\partial x_\alpha,$$
$$\langle\Delta B_\alpha\,\Delta B_\gamma\rangle_x \equiv \langle B_\alpha,\ B_\gamma\rangle_x = -kT\partial^2\Phi(x)/(\partial x_\alpha\,\partial x_\gamma), \tag{11.11}$$
$$\langle\Delta B_\alpha\,\Delta B_\beta\,\Delta B_\gamma\rangle_x \equiv \langle B_\alpha,\ B_\beta,\ B_\gamma\rangle_x = -(kT)^2\,\partial^3\Phi(x)/(\partial x_\alpha\,\partial x_\beta\,\partial x_\gamma),$$

аналогичные (2.24). В том случае, когда справедлива формула (5.33), функцию $\Phi(x)$ несложно выразить через $F(a)$. Используя (2.55), найдем

$$\Phi(x) = F(a^0 + x).$$

Тогда равенства (11) просто совпадают с равенствами (2.24) при $m = 1, 2, 3$. Однако (11) имеют место и в том случае, когда (5.33) непригодна.

Подставляя второе равенство (11) в (10), получим

$$\varkappa_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(x) = \left[K_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(m(x)) - \frac{kT}{2}\,\frac{\partial^2 K_{\alpha_1\ldots\alpha_n}}{\partial B_\beta\,\partial B_\gamma}(m(x))\,\frac{\partial^2\Phi(x)}{\partial x_\beta\,\partial x_\gamma}\right][1 + O(kT)^2], \tag{11.12}$$

где

$$m(x) = -\partial\Phi(x)/\partial x.$$

Может быть найдена и более точная формула. Если же в (12) пренебречь поправочным членом порядка kT, будем иметь

$$\varkappa_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(x) = K_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(-\partial\Phi(x)/\partial x)\,[1 + O(kT)], \tag{11.13}$$

что аналогично (5.29), если $-\partial\Phi(x)/\partial x$ заменить на $A(x) = -\partial G(x)/\partial x$.

Обозначим через $\chi(B)$ зависимость, обратную зависимости $B = m(x) = -\partial\Phi(x)/\partial x$. Тогда равенству (12) можно придать вид

$$K_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(x) = \left[\varkappa_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(\chi(B)) + \frac{1}{2}kT\,\frac{\partial^2 K_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(B)}{\partial B_\beta\,\partial B_\gamma}\,\frac{\partial^2\Phi}{\partial x_\beta\,\partial x_\gamma}(\chi(B))\right][1 + O((kT)^2)]. \tag{11.14}$$

Функция $\Phi(x)$ асимптотически близка к преобразованию Лежандра (8). Разница между $\Phi(x)$ и $G(x)$, как найдено в приложении 1, имеет порядок kT. Поэтому функция $\chi(B)$, обратная функции $-\partial\Phi(x)/\partial x$, близка к функции $\partial F(B)/\partial B$, обратной к $-\partial G(x)/\partial x$; разность между ними имеет тот же порядок величины. Следовательно, $\chi(B)$ можно записать в виде

$$\chi_\alpha(B) = \partial F(B)/\partial B_\alpha + kTv_\alpha(B) + O((kT)^2). \tag{11.15}$$

Подставляя (15) в равенство (14), которое можно записать так:

$$K_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(B) = \left[\varkappa_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(\chi(B)) + \frac{kT}{2}\,\frac{\partial^2\varkappa_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(\chi(B))}{\partial B_\beta\,\partial B_\gamma}\,\frac{\partial^2\Phi}{\partial x_\beta\,\partial x_\gamma}(\chi(B))\right][1 + O((kT)^2)],$$

при той же точности будем иметь

$$K_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(B)=\Big[\varkappa_{\alpha_1\ldots\alpha_n}\left(\frac{\partial F\,(B)}{\partial B}+kTv\right)+$$
$$+\frac{kT}{2}\,\frac{\partial^2\varkappa_{\alpha_1\,\ldots\,\alpha_n}\,(\partial F\,(B)/\partial B)}{\partial B_\beta\,\partial B_\gamma}\;\frac{\partial^2 G}{\partial x_\beta\,\partial x_\gamma}\left(\frac{\partial F\,(B)}{\partial B}\right)\Big]\,[1+O\,((kT)^2)]$$

или

$$K_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(B)=\Big[\varkappa_{\alpha_1\ldots\alpha_n}\left(\frac{\partial F\,(B)}{\partial B}\right)+kT\,\frac{\partial\varkappa_{\alpha_1\,\ldots\,\alpha_n}}{\partial x_\gamma}\left(\frac{\partial F\,(B)}{\partial B}\right)v_\gamma\,(B)+$$
$$+\frac{kT}{2}\,\frac{\partial^2\varkappa_{\alpha_1\,\ldots\,\alpha_n}\,(\partial F\,(B)/\partial B)}{\partial B_\beta\,\partial B_\gamma}\;\frac{\partial^2 G}{\partial x_\beta\,\partial x_\gamma}\left(\frac{\partial F\,(B)}{\partial B}\right)\Big]\,[1+O\,((kT)^2)]. \qquad (11.16)$$

Входящая сюда матрица $\partial^2 G/\partial x_\beta \partial x_\gamma$ обратна $-\partial^2 F\,(B)/\partial B_\beta \partial B_\gamma \equiv \equiv -F_{\beta\gamma}\,(B)$.

Итак, при выбранной точности мы выразили коэффициентную функцию $K_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(B)$ через функцию $\varkappa_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(x)$. Функции $v_\gamma\,(B)$ найдены в приложении 4, они оказываются такими:

$$v_\gamma\,(B)={}^1/_2 F_{\gamma\alpha\beta}\,(B)\,F^{-1}_{\alpha\beta}\,(B), \qquad (11.17)$$

где $F_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(B)=\partial^n F\,(B)/\partial B_{\alpha_1}\,\ldots\,\partial B_{\alpha_n}$.

Если же ограничиться меньшей точностью, соответствующей формуле (13), то будем иметь тривиальную формулу

$$K_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(B)=\varkappa_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(\partial F\,(B)/\partial B)\,[1+O\,(kT)]. \qquad (11.18)$$

Займемся теперь определением коэффициентов кинетического уравнения в различных приближениях.

3. Линейное приближение. В этом приближении в разложении

$$\varphi_\alpha\,(-\partial G\,(x)/\partial x)=l_{\alpha,\,\beta}x_\beta+{}^1/_2 l_{\alpha\beta,\,\gamma}x_\beta x_\gamma+\cdots \qquad (11.19)$$

функции (9) нужно оставить лишь линейные по x члены. Тогда будем иметь

$$\varkappa_\alpha\,(x)=l_{\alpha,\,\beta}x_\beta, \qquad (11.20)$$

где

$$l_{\alpha,\,\beta}=\frac{\partial\varphi_\alpha}{\partial B_\gamma}\,(0)\,\frac{\partial A_\gamma}{\partial x_\beta}=\frac{\partial\varphi_\alpha}{\partial B_\gamma}\,(0)\,F^{-1}_{\gamma\beta}\,(0).$$

Зная $l_{\alpha,\beta}$, по формуле (10.9) можно получить

$$l_{\alpha\beta}=-2kT\vartheta^+_{\alpha\beta}l_{\alpha,\,\beta} \qquad (2\vartheta^+_{\alpha\beta}=1+\varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta).$$

В данном приближении $\varkappa_{\alpha\beta}\,(x)=l_{\alpha\beta}$. Применяя формулу (18), из последнего равенства и из (20) находим

$$K_{\alpha\beta}\,(B)=-2kT\vartheta^+_{\alpha\beta}l_{\alpha,\,\beta},\quad K_\alpha\,(B)=l_{\alpha,\,\beta}\frac{\partial F\,(B)}{\partial B_\beta}. \qquad (11.21)$$

Кинетическое уравнение в данном приближении, следовательно, имеет вид уравнения Фоккера — Планка:

$$\dot{w}\,(B)=-\frac{\partial}{\partial B_\alpha}\left[l_{\alpha,\,\beta}\,\frac{\partial F\,(B)}{\partial B_\beta}\,w\,(B)\right]+\frac{1}{2}\,kT\vartheta^+_{\alpha\beta}\,l_{\alpha,\,\beta}\,\frac{\partial^2 w\,(B)}{\partial B_\alpha\,\partial B_\beta}. \qquad (11.22)$$

Данному уравнению соответствует уравнение Ланжевена

$$\dot{B}_\alpha = l_{\alpha,\beta} \frac{\partial F(B)}{\partial B_\beta} + \xi_\alpha(t), \tag{11.23}$$

причем

$$\langle \xi_\alpha(t_1),\ \xi_\beta(t_2) \rangle = -2kT \vartheta^{+}_{\alpha\beta} l_{\alpha,\beta} \delta(t_{12}). \tag{11.24}$$

В (22) и (23) вместо $l_{\alpha,\beta}\ \partial F(B)/\partial B_\beta$ с равным успехом можно взять $\varphi_\alpha(B)$. Однако, если вид функций $\varphi_\alpha(B)$ неизвестен, целесообразно использовать именно (22) и (23), куда входит матрица $l_{\alpha,\beta}$ — более простой объект, нежели функции $\varphi_\alpha(B)$.

Впервые определение диффузионного коэффициента $K_{\alpha\beta}$, а с ним и всего кинетического уравнения произвел Эйнштейн в своей работе по броуновскому движению (1905 г.). В рассмотренном им простом частном случае функции $\varphi_\alpha(B)$ были линейными, а энергия, заменяющая в данном случае свободную энергию, была квадратичной.

Полученные выше формулы справедливы, конечно, не только в случае квадратичной функции $F(B)$.

4. Линейно-квадратичное приближение. При более точном рассмотрении в разложении (19), согласно которому $l_{\alpha,\beta\ldots}$ выражаются через $\varphi_\alpha(B)$, следует удержать как линейные, так и квадратичные члены. Зная $l_{\alpha,\beta\gamma}$, по ФДС, (10.13) и (10.14) можно найти $l_{\alpha\beta,\gamma}$ и $l_{\alpha\beta\gamma}$, а значит, и функции $\varkappa_{\alpha\beta}(x) = l_{\alpha\beta} + l_{\alpha\beta,\gamma}x_\gamma$, $\varkappa_{\alpha\beta\gamma}(x) = l_{\alpha\beta\gamma}$. Затем, применяя (18), можно получить коэффициентные функции

$$K_{\alpha\beta}(B) = l_{\alpha\beta} + l_{\alpha\beta,\gamma} \frac{\partial F(B)}{\partial B_\gamma} =$$

$$= -2kT\vartheta^{+}_{\alpha\beta} l_{\alpha,\beta} + kT(\varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma l_{\gamma,\alpha\beta} - l_{\alpha,\beta\gamma} - l_{\beta,\alpha\gamma}) \frac{\partial F(B)}{\partial B_\gamma}; \tag{11.25}$$

$$K_{\alpha\beta\gamma}(B) = 2(kT)^2\, \vartheta^{-}_{\alpha\beta\gamma}(l_{\alpha,\beta\gamma} + l_{\beta,\alpha\gamma} + l_{\gamma,\alpha\beta}), \tag{11.26}$$

где $2\vartheta^{-}_{\alpha\beta\gamma} = 1 - \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma$.

Нужно отметить, однако, что использование простой формулы

$$K_\alpha(B) = l_{\alpha,\beta} \frac{\partial F(B)}{2B_\beta} + {}^1\!/_2 l_{\alpha,\beta\gamma} \frac{\partial B(B)}{\partial B_\beta} \frac{\partial F(B)}{\partial B_\gamma}, \tag{11.27}$$

получаемой из равенства

$$\varkappa_\alpha(x) = l_{\alpha,\beta}x_\beta + {}^1\!/_2 l_{\alpha,\beta\gamma}x_\beta x_\gamma \tag{11.28}$$

по формуле (18), в линейно-квадратичном приближении оказывается недостаточным. Если пользоваться ею, то решение стационарного кинетического уравнения будет отличаться от обычного распределения,

$$w_{\text{рав}}(B) = \text{const}\cdot\exp[-F(B)/kT],$$

что недопустимо. Дело в том, что, как показано в приложении 5, в линейно-квадратичном приближении функцию $K_\alpha(B)$ следует определять с большей относительной точностью, чем в линейном приближении и чем та точность, с какой определены функции (25), (26). Относительная погрешность этой функции должна быть $o(kT)$, а не $O(kT)$. Поэтому в данном случае следует брать формулу связи (16), а не (18). По уточненной формуле (16) в силу (17) из (28) получаем

$$K_\alpha(B) = l_{\alpha,\beta}\frac{\partial F}{\partial B_\beta} + \frac{1}{2} l_{\alpha,\beta\gamma}\frac{\partial F}{\partial B_\beta}\frac{\partial F}{\partial B_\gamma} + \\ + \left[l_{\alpha,\gamma} + l_{\alpha,\beta\gamma}\frac{\partial F}{\partial B_\beta}\right]\cdot\frac{kT}{2}F_{\gamma\beta\delta}(B)\,F^{-1}_{\beta\delta}(B) - \\ - \frac{kT}{2}\left\{\left[l_{\alpha,\gamma} + l_{\alpha,\beta\gamma}\frac{\partial F}{\partial B_\beta}\right]F_{\gamma\sigma\rho} + l_{\alpha,\beta\gamma}F_{\beta\sigma}F_{\gamma\rho}\right\}F^{-1}_{\sigma\rho},$$

т. е. окончательно

$$K_\alpha(B) = l_{\alpha,\beta}\frac{\partial F(B)}{\partial B_\beta} + \frac{1}{2} l_{\alpha,\beta\gamma}\frac{\partial F(B)}{\partial B_\beta}\frac{\partial F(B)}{\partial B_\gamma} - \frac{1}{2}kT l_{\alpha,\beta\gamma}F_{\beta\gamma}(B). \quad (11.29)$$

Первые два члена в правой части (29) обращаются в нуль при $B = 0$ в силу (2), последний член не обязан обладать этим свойством. Поэтому из (29) следует, что вообще говоря, $K_\alpha(0) \neq 0$. Этот последний член осуществляет тот малый сдвиг характеристики в вертикальном направлении, о котором говорилось в п. 7.3. Он необходим, чтобы не было детектирования флуктуаций, чтобы выполнялось равенство $\varkappa_\alpha(0) = 0$ (10.8).

Если при использовании (16) учитывать (9), а не (28), то будем иметь такую формулу:

$$K_\alpha(B) = \varphi_\alpha(B) + kT\frac{\partial\varphi_\alpha(B)}{\partial B_\beta}F^{-1}_{\beta\gamma}(B)\,v_\gamma(B) - \frac{kT}{2}\frac{\partial^2\varphi_\alpha(B)}{\partial B_\rho\,\partial B_\sigma}F^{-1}_{\rho\sigma}(B). \quad (11.30)$$

В линейно-квадратичном приближении ее можно применять с таким же успехом, как и (29).

5. Линейно-квадратично-кубическое приближение. В этом приближении в (19) нужно оставить линейные, квадратические и кубические члены. Поэтому будем иметь

$$\varkappa_\alpha(x) = l_{\alpha,\beta}x_\beta + {}^1/_2 l_{\alpha,\beta\gamma}x_\beta x_\gamma + {}^1/_6 l_{\alpha,\beta\gamma\delta}x_\beta x_\gamma x_\delta. \quad (11.31)$$

Другие функции берутся в виде

$$\varkappa_{\alpha\beta}(x) = l_{\alpha\beta} + l_{\alpha\beta,\gamma}x_\gamma + {}^1/_2 l_{\alpha\beta,\gamma\delta}x_\gamma x_\delta, \\ \varkappa_{\alpha\beta\gamma}(x) = l_{\alpha\beta\gamma} + l_{\alpha\beta\gamma,\delta}x_\delta, \quad \varkappa_{\alpha\beta\gamma\delta}(x) = l_{\alpha\beta\gamma\delta}. \quad (11.32)$$

Зная входящую в (31) матрицу $l_{\alpha,\beta\gamma\delta}$ и задавшись диссипационно-неопределяемой матрицей $c_{\alpha\beta,\gamma\delta}$, удовлетворяющей условию (10.22), по соотношениям (10.23)—(10.25) можно определить матрицы $l_{\alpha\beta,\gamma\delta}$, $l_{\alpha\beta\gamma,\delta}$, $l_{\alpha\beta\gamma\delta}$. Тем самым определяются функции (32) (двух- и трехиндексные матрицы в (32) определены ранее). Далее, применяя простую формулу (18), можно найти

$$K_{\alpha\beta\gamma}(B) = l_{\alpha\beta\gamma} + l_{\alpha\beta\gamma,\delta}\partial F(B)/\partial B_\delta, \\ K_{\alpha\beta\gamma\delta}(B) = l_{\alpha\beta\gamma\delta}. \quad (11.33)$$

Относительная погрешность этих равенств есть $o(1)$ и согласно приложению 5 (см. (П5.9)) допустима. Функции же $K_\alpha(B)$, $K_{\alpha\beta}(B)$, как видно из (П5.9), следует находить с большей точностью, а именно — путем использования (16) и (17). Если при определении $K_\alpha(B)$ исходить из полной функции (9), а не из приближенной (31), то в линейно-квадратично-кубическом приближении будем иметь прежнюю формулу (30). Если же воспользоваться равенством (31), то получим

$$K_\alpha(B) = l_{\alpha,\beta}\frac{\partial F}{\partial B_\beta} + {}^1/_2 l_{\alpha,\,\beta\gamma}\frac{\partial F}{\partial B_\beta}\frac{\partial F}{\partial B_\gamma} + {}^1/_6 l_{\alpha,\,\beta\gamma\delta}\frac{\partial F}{\partial B_\beta}\frac{\partial F}{\partial B_\gamma}\frac{\partial F}{\partial B_\delta} - $$

$$-{}^1/_2 kT\left(l_{\alpha,\,\gamma\delta} + l_{\alpha,\,\beta\gamma\delta}\frac{\partial F}{\partial B_\beta}\right)F_{\gamma\delta}(B). \qquad (11.34)$$

Любая из формул (30), (34) допустима в рассматриваемом приближении. Применяя, наконец, (16) и (17) к первому равенству (32), находим последнюю неизвестную функцию

$$K_{\alpha\beta}(B) = l_{\alpha\beta} + l_{\alpha\beta,\,\gamma}\frac{\partial F(B)}{\partial B_\gamma} + {}^1/_2 l_{\alpha\beta,\,\gamma\delta}\frac{\partial F(B)}{\partial B_\gamma}\frac{\partial F(B)}{\partial B_\delta} - $$

$$-{}^1/_2 kT l_{\alpha\beta,\,\gamma\delta}\frac{\partial^2 F(B)}{\partial B_\gamma \partial B_\delta}. \qquad (11.35)$$

Этим исчерпываются те приближения, которыми мы будем пользоваться.

В заключение отметим, что приведенные выше формулы, по которым строятся коэффициенты кинетического уравнения, становятся несправедливы в аномальных случаях, когда функции $\varphi_\alpha(A)$ недифференцируемы при $A = 0$. Тогда формулой (9) пользоваться нельзя, так как $\varkappa_\alpha(x)$ при этом окажется недифференцируемой. В этом случае нужно определять $\varkappa_\alpha(x)$ по формуле (5.32) при $K_\alpha(B) = \varphi_\alpha(B)$. Пример описанного аномального случая будет приведен в следующем параграфе.

6. Некоторые формулы модифицированного варианта. Приведенное выше рассмотрение может быть проведено и в модифицированном варианте. При этом, конечно, следует пользоваться формулами (10.27) и т. п. В модифицированном варианте все формулы будут иметь аналогичный же вид, разница будет в том, что вместо kT будет стоять k, вместо $l_{\dots}$ должно быть $L_{\dots}$, а вместо $F(B)$ надо ставить $-S(B)$. Так, вместо (21) будем иметь

$$K_\alpha(B) = -L_{\alpha,\,\beta}\frac{\partial S(B)}{\partial B_\beta}, \quad K_{\alpha\beta}(B) = -2k\vartheta^+_{\alpha\beta}L_{\alpha,\,\beta},$$

а вместо (25) и (26) — равенства

$$K_{\alpha\beta\gamma}(B) = L_{\alpha\beta\gamma}, \quad K_{\alpha\beta}(B) = L_{\alpha\beta} - L_{\alpha\beta,\,\gamma}\frac{\partial S(B)}{\partial B_\gamma}, \qquad (11.36)$$

где $L_{\alpha\beta\gamma}$ и $L_{\alpha\beta,\,\gamma}$ определяются соотношениями (10.27). Аналог формулы (29) будет иметь вид

$$K_\alpha(B) = -L_{\alpha,\,\beta}\frac{\partial S(B)}{\partial B_\beta} + {}^1/_2 L_{\alpha,\,\beta\gamma}\frac{\partial S(B)}{\partial B_\beta}\frac{\partial S(B)}{\partial B_\gamma} + {}^1/_2 k L_{\alpha,\,\beta\gamma}\frac{\partial^2 S(B)}{\partial B_\beta \partial B_\gamma}.$$

Этому выражению соответствует такая форма феноменологического уравнения:

$$\dot{A}_\alpha = -L_{\alpha,\,\beta}\frac{\partial S(A)}{\partial A_\beta} + {}^1/_2 L_{\alpha,\,\beta\gamma}\frac{\partial S(A)}{\partial A_\beta}\frac{\partial S(A)}{\partial A_\gamma}. \tag{11.37}$$

Нет нужды приводить другие формулы в модифицированном варианте.

§ 12. Примеры применения соотношений линейной неравновесной термодинамики

1. Формулы для двухвременных корреляторов в случае линейной релаксации. Прежде чем рассматривать конкретные примеры, выведем ряд общих формул. В случае систем с линейной релаксацией феноменологические уравнения (11.1) принимают вид (5.13). Переходя от средних значений внутренних параметров к случайным значениям B_α, из (5.13) получаем уравнения

$$\dot{B}_\alpha = -d_{\alpha\beta}B_\beta + \xi_\beta, \quad \beta = 1,\ 2, \ldots \tag{12.1}$$

Здесь ξ_1, ξ_2, ... — случайные процессы, имеющие нулевые средние значения и корреляционную функцию (11.24). Уравнение (1) совпадает с (11.23) при квадратичной свободной энергии (5.14). При этом должно выполняться соотношение

$$d_{\alpha\gamma} = -l_{\alpha,\,\beta}u_{\beta\gamma}, \tag{12.2}$$

вытекающее из второго равенства (11.21).

Запишем уравнение (1) в матричной форме:

$$\dot{B}(t) = -\hat{D}B(t) + \xi(t), \tag{12.3}$$

где

$$\hat{D} = \| d_{\alpha\beta} \|, \quad B = \left\| \begin{matrix} B_1 \\ \cdot \\ \vdots \\ \cdot \\ B_r \end{matrix} \right\|, \quad \xi = \left\| \begin{matrix} \xi_1 \\ \cdot \\ \vdots \\ \cdot \\ \xi_r \end{matrix} \right\|.$$

В матричной форме записи (2) и (11.24) имеют вид

$$\hat{D} = -\hat{L}\hat{U}, \tag{12.4}$$

$$\begin{gathered} \langle \xi(t_1)\,\xi^{\mathrm{T}}(t_2)\rangle = -2kT\hat{L}^0\delta(t_1 - t_2), \\ \hat{L} = \| l_{\alpha,\,\beta} \|, \quad \hat{L}^0 = \| \vartheta^+_{\alpha\beta} l_{\alpha,\,\beta} \|, \quad \hat{U} = \| u_{\alpha\beta} \|, \quad \xi^{\mathrm{T}} = \| \xi_1, \ldots, \xi_r \|. \end{gathered} \tag{12.5}$$

Переходя к спектрам

$$B_\alpha(\omega) = (2\pi)^{-1/2}\int \exp(-i\omega t)\,B_\alpha(t)\,dt,$$

$$\xi_\alpha(\omega) = (2\pi)^{-1/2}\int \exp(-i\omega t)\,\xi_\alpha(t)\,dt,$$

уравнение (1) можно записать в виде

$$(i\omega\hat{I} + \hat{D})\, B(\omega) = \xi(\omega)$$

($\hat{I} = \|\delta_{\alpha\beta}\|$). Разрешая данное уравнение относительно $B(\omega)$, получаем

$$B(\omega) = (i\omega\hat{I} + \hat{D})^{-1}\xi(\omega).$$

Из этого равенства непосредственно следует, что

$$\langle B(\omega_1),\ B^{\rm T}(\omega_2)\rangle = (i\omega_1\hat{I} + \hat{D})^{-1}\langle \xi(\omega_1),\ \xi^{\rm T}(\omega_2)\rangle\, (i\omega_2\hat{I} + \hat{D}^{\rm T})^{-1}. \qquad (12.6)$$

Если использовать формулу (П6.2) из приложения 6, устанавливающую связь между коррелятором спектров и спектральной плотностью, то из (6) будем иметь

$$\hat{S}_B(\omega) = (i\omega\hat{I} + \hat{D})^{-1}\,\hat{S}_\xi(\omega)\,(-i\omega\hat{I} + \hat{D}^{\rm T})^{-1} \qquad (12.7)$$

($\hat{S}(\omega) = \|S_{\alpha\beta}(\omega)\|$). Вследствие (5) и определения (П6.4) спектральной плотности имеем

$$\hat{S}_\xi(\omega) = -2kT\hat{L}^0.$$

Поэтому из (7) вытекает такой результат:

$$\hat{S}_B(\omega) = -2kT\,(i\omega\hat{I} + \hat{D})^{-1}\hat{L}^0\,(-i\omega\hat{I} + \hat{D}^{\rm T})^{-1}. \qquad (12.8)$$

Вследствие соотношения (10.10) входящую сюда матрицу $\hat{L}^0 = \|\vartheta^+_{\alpha\beta} l_{\alpha,\,\beta}\|$ можно представить в виде $(\hat{L} + \hat{L}^{\rm T})/2$.

В том частном случае, когда все параметры имеют одинаковую четность по времени, матрица $\hat{L}$ в силу (10.13) симметрична и формулу (8) можно привести к виду

$$\hat{S}_B(\omega) \equiv -2kT\,(\omega^2\hat{I} + \hat{D}^2)^{-1}\,\hat{L}. \qquad (12.9)$$

В этом можно убедиться при помощи равенств

$$\hat{L}\,(-i\omega\hat{I} + \hat{D}^{\rm T})^{-1} = \hat{L}\,(-i\omega\hat{I} - \hat{U}\hat{L})^{-1} = (-i\omega\hat{I} - \hat{L}\hat{U})^{-1}\,\hat{L},$$

где использовано (4).

Уравнением (3) можно пользоваться и во временном представлении. Из него нетрудно вывести уравнение для коррелятора

$$\frac{d}{dt}\langle B(t),\ B^{\rm T}(t_1)\rangle = -\hat{D}\,\langle B(t),\ B^{\rm T}(t_1)\rangle \qquad (12.10)$$

при $t > t_1$. Решая последнее уравнение при начальном условии

$$\langle B(t_1),\ B^{\rm T}(t_1)\rangle = kT\hat{U}^{-1},$$

вытекающем из стационарного распределения

$$w(B) = \mathrm{const}\cdot\exp(-F(B)/kT) = \mathrm{const}\cdot\exp\left(-\frac{1}{2kT}u_{\alpha\beta}B_\alpha B_\beta\right),$$

где

$$u_{\alpha\beta} = \partial^2 F(B)/\partial B_\alpha\,\partial B_\beta = \partial x_\alpha(B)/\partial B_\beta, \qquad (12.11)$$

при свободной энергии (5.14) получаем формулу

$$\langle B(t_2),\ B^{\mathrm{T}}(t_1)\rangle = kT\exp(-\hat{D}t_{21})\,\hat{U}^{-1}, \quad t_2 \geqslant t_1 \qquad (12.12)$$

($t_{21} = t_2 - t_1$). Чтобы избежать необходимости вычислять матричную экспоненту $\exp(-\hat{D}t_{21})$, можно решать уравнение (10) методом преобразования Лапласа. Для изображения Лапласа

$$\hat{F}(p) = \int_0^\infty \exp(-pt)\,\hat{R}(t)\,dt$$

матричного коррелятора $\hat{R}(t) = \langle B(t),\ B^{\mathrm{T}}(0)\rangle$ нетрудно получить такую формулу:

$$\hat{F}(p) = (p\hat{I} + \hat{D})^{-1}\,\hat{R}(0) = kT\,(p\hat{I} + \hat{D})^{-1}\,\hat{U}^{-1}. \qquad (12.13)$$

После обращения матрицы $p\hat{I} + \hat{D}$ матрицу $\hat{R}(t)$ можно найти при помощи таблиц изображений Лапласа или таблиц операционного исчисления (изображение Карсона — Лапласа от $\hat{R}(t)$ равно $p\hat{F}(p)$). При помощи $\hat{F}(p)$ спектральная плотность флуктуаций $B(t)$ записывается в виде

$$S_{\alpha\beta}(\omega) = F_{\alpha\beta}(i\omega) + F_{\beta\alpha}(-i\omega), \qquad (12.14)$$

т. е. в силу (13)

$$\hat{S}_B(\omega) = kT\,[(i\omega\hat{I} + \hat{D})^{-1}\,\hat{U}^{-1} + \hat{U}^{-1}(-i\omega\hat{I} + \hat{D}^{\mathrm{T}})^{-1}],$$

что эквивалентно (8).

На этом закончим рассмотрение общих формул и перейдем к примерам.

2. Пример. Электрокинетические явления. Предположим, что имеются два сосуда с газом, соединенные между собой пористой перегородкой. В первом сосуде имеется C_1 молей некоторого газа, во втором — C_2 при той же температуре. Через перегородку газ может переходить из одного сосуда в другой, причем полное число молей $C_1 + C_2 = C$ остается неизменным. Газ в указанных сосудах характеризуется различными давлениями и различными электрическими потенциалами. Пусть $u = q/C_0$ — разность потенциалов между сосудами, где q — заряд первого сосуда, а C_0 — соответствующая емкость. Как известно, электростатическая энергия равна $^1/_2 C_0^{-1}q^2$. Обозначим через $F_1(T,\ C_1)$ свободную энергию газа в первом сосуде, а через $F_2(T,\ C_2) = F_2(T,\ C - C_1)$ — во втором. Полная свободная энергия с учетом электростатической энергии равна

$$F(q,\ C_1) = F_1(T,\ C_1) + F_2(T,\ C - C_1) + {}^1/_2 C_0^{-1}q^2. \qquad (12.15)$$

В роли внутренних параметров B_1, B_2 берем q и C_1. Используя (15), по формуле (5.30) находим сопряженные с q и C_1 параметры

$$x_1 = \partial F/\partial q = q/C_0 = u,$$
$$x_2 = \partial F/\partial C_1 = \mu^{(1)}(T,\ C_1) - \mu^{(2)}(T,\ C - C_1). \tag{12.15а}$$

Здесь учтены формулы

$$\mu^{(1)}(T,\ C_1) = \partial F_1(T,\ C_1)/\partial C_1,\ \mu^{(2)}(T,\ C_2) = \partial F_2(T,\ C_2)/\partial C_2,$$

аналогичные (8.9). Принимая во внимание (8.16), находим

$$x_2 = \partial F/\partial C_1 = RT\ [\ln(C_1/V_1) - \ln((C - C_1)/V_2)]. \tag{12.16}$$

Учитывая уравнение идеального газа $C_iRT = p_iV_i$ и одинаковость температур, отсюда имеем

$$x_2 = RT\,(\ln p_1 - \ln p_2). \tag{12.17}$$

При малых разностях давлений можно пользоваться приближенным равенством

$$x_2 = v\,\Delta p \tag{12.18}$$

($\Delta p = p_1 - p_2$), где $v = RT/p_1$ — молярный объем.

Запишем для рассматриваемого случая релаксационные уравнения

$$\dot{A}_\alpha = l_{\alpha,\,\beta}\frac{\partial F(A)}{\partial A_\beta} \equiv l_{\alpha,\,\beta}x_\beta(A), \tag{12.19}$$

получаемые усреднением уравнений (11.23). В силу (15а), (18) в данном случае они имеют вид

$$\begin{aligned}\dot{q} &= l_{1,\,1}x_1 + l_{1,\,2}x_2 = l_{1,\,1}u + l_{1,\,2}v\,\Delta p,\\ \dot{C}_1 &= l_{2,\,1}x_1 + l_{2,\,2}x_2 = l_{2,\,1}u + l_{2,\,2}v\,\Delta p.\end{aligned} \tag{12.20}$$

Как q, так и C_1 являются четными по времени. Поэтому должно выполняться соотношение Онзагера $l_{1,2} = l_{2,1}$. Применяя формулы из предыдущего параграфа, можно найти корреляторы случайных процессов $C_1(t)$, $q(t)$ (или $u(t)$). Ограничимся тем, что приведем корреляторы для случая, когда $l_{2,1} = l_{1,2} = 0$ и $V_1 = V_2$. При этом из (20), (16) получаем уравнение $\dot{\Delta} = -2lRT\langle C_1\rangle^{-1}\Delta$, где $\Delta = C_1 - C/2$, $l = -l_{2,\,2}$.

Учитывая также, что в силу (16) и (11)

$$u_{22} = \partial x_2/\partial C_1 = 2RT/\langle C_1\rangle = 4RT/C,$$

по формуле (12) получаем

$$\langle C_1(t),\ C_1(0)\rangle = (kT/u_{22})\exp(-d_{22}t) = [C/(4N_А)]\exp(-d_{22}t),$$

где $d_{22} = 4lRT/C$, $N_А$ — число Авогадро.

3. Термокинетический процесс. Пусть между описанными ранее сосудами с газом нет разности потенциалов, но они имеют различную температуру и могут обмениваться теплотой. Для каждого из двух сосудов можно записать уравнение (8.10)

$$dF_i = -S_i\,dT_i + \mu^{(i)}\,dC_i, \qquad i = 1,\ 2.$$

Вводя внутренние энергии $U_i = F_i + S_i T_i$ газов в различных сосудах, отсюда получим $dU_i = T_i dS_i + \mu^{(i)}\,dC_i$, т. е.

$$dS_1 = T_1^{-1}\,dU_1 - T_1^{-1}\mu^{(1)}\,dC_1, \quad dS_2 = T_2^{-1}\,dU_2 - T_2^{-1}\mu^{(2)}\,dC_2. \qquad (12.21)$$

При обмене теплотой и молекулами газа полная энергия $U_1 + U_2 = U$, как и полное количество газа $C_1 + C_2 = C$, остается неизменной. Рассмотрим суммарную энтропию

$$S\,(U_1,\ C_1) = S_1\,(U_1,\ C_1) + S_2\,(U - U_1,\ C - C_1).$$

Учитывая (21), найдем ее приращение

$$dS = \left(T_1^{-1} - T_2^{-1}\right) dU_1 - \left(T_1^{-1}\mu^{(1)} - T_2^{-1}\mu^{(2)}\right) dC_1. \qquad (12.22)$$

Будем трактовать U_1 и C_1 как внутренние термодинамические параметры. Сопряженные с ними параметры (термодинамические силы) теперь удобно определять по формуле (5.47). В силу (22) имеем

$$X_1 = -\frac{\partial S\,(U_1,\ C_1)}{\partial U_1} = T_2^{-1} - T_1^{-1},$$

$$X_2 = -\frac{\partial S\,(U_1,\ C_1)}{\partial C_1} = T_1^{-1}\mu^{(1)} - T_2^{-1}\mu^{(2)}. \qquad (12.23)$$

Вторую формулу из (23) в силу (8.16) при одинаковых объемах сосудов можно записать в виде

$$X_2 = R\,(\ln C_1 - \ln C_2) \qquad (12.24)$$

(члены с ζ_1 не учитываются).

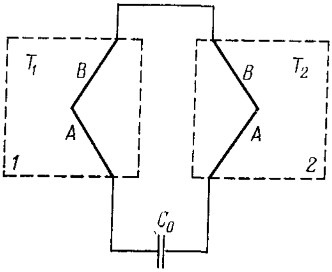

Рис. 12.1

При малых разностях $T_1 - T_2 \equiv \Delta T$, $C_1 - C_2 = 2C_1 - C \equiv \Delta C$ формулы (23), (24) дают

$$X_1 = \Delta T/T^2, \quad X = R\,\Delta C/C_1. \qquad (12.25)$$

Запишем для рассматриваемого процесса модифицированный аналог уравнения (19). В силу (24) имеем

$$\dot{U}_1 = L_{1,\,1}X_1 + L_{1,\,2}X_2 = L_{1,\,1}\,\Delta T/T^2 + L_{1,\,2}R\,\Delta C/C_1,$$

$$\dot{C}_1 = L_{2,\,1}X_1 + L_{2,\,2}X_2 = L_{2,\,1}\,\Delta T/T^2 + L_{2,\,2}R\,\Delta C/C_1,$$

причем вследствие временно́й четности параметров U_1 и C_1 должно выполняться соотношение Онзагера

$$L_{1,\,2} = L_{2,\,1}, \qquad (12.26)$$

вытекающее из второго равенства (10.27).

4. Термоэлектрические явления. Пусть имеются два спая различных металлов A и B, помещенные в «сосуды» с различными температурами T_1 и T_2. Эти спаи последовательно включены в электрическую цепь, содержащую кроме них конденсатор емкостью C_0 (рис. 12.1). На конденсаторе имеется заряд q и разность потенциалов $u = q/C_0$.

Для каждого сосуда справедливо равенство

$$dU_i = T_i\,dS_i, \qquad i = 1,\ 2$$

(см. (2.15)), где U_i, S_i — внутренние энергии и энтропии сосудов соответственно. Выражая изменения энтропии через dU_i и суммируя их, находим суммарное изменение энтропии

$$dS = T_1^{-1}\, dU_1 + T_2^{-1}\, dU_2.$$

Изменения энергии dU_i обусловлены теплообменом между сосудами и джоулевым теплом, выделяющимся на сопротивлениях при протекании тока. При этом выполняется закон сохранения энергии

$$dU_1 + dU_2 + dU_C = 0, \tag{12.27}$$

где $U_C = q^2/(2C_0)$ — электрическая энергия конденсатора. Предполагается, что рассматриваемая система изолирована от других тел. Подставляя $dU_2 = -dU_1 - (q/C_0)\,dq = -dU_1 - u\,dq$ в (27), получаем

$$dS = \left(T_1^{-1} - T_2^{-1}\right) dU_1 - T_2^{-1} u\, dq.$$

Используя это равенство, по формулам (5.47) находим, что с внутренними параметрами U_1 и q сопряжены силы

$$X_1 = -\frac{\partial S\,(U_1, q)}{\partial U_1} = T_2^{-1} - T_1^{-1} \approx T^{-2}\,\Delta T, \quad X_2 = -\frac{\partial S\,(U_1, q)}{\partial q} = \frac{u}{T_2} \approx \frac{u}{T},$$

где $\Delta T = T_1 - T_2$, $T \sim T_2, T_1$. Уравнения релаксации имеют вид

$$\begin{aligned} \dot{U}_1 &= L_{1,1}X_1 + L_{1,2}X_2 = L_{1,1}T^{-2}\,\Delta T + L_{1,2}T^{-1}u, \\ \dot{q} &\equiv I = L_{2,1}X_1 + L_{2,2}X_2 = L_{2,1}T^{-2}\,\Delta T + L_{2,2}T^{-1}u \end{aligned} \tag{12.28}$$

(I — электрический ток), причем должно выполняться соотношение Онзагера

$$L_{1,2} = L_{2,1}. \tag{12.29}$$

Справедливость равенства (29) может быть проверена экспериментально. Покажем, как это можно сделать. Сначала подберем напряжение u таким образом, чтобы ток $I = \dot{q}$, контролируемый дополнительным прибором, в цепи отсутствовал. Тогда из второго уравнения (28) будем иметь соотношение

$$L_{2,1} = -L_{2,2}T\,(u/\Delta T)_{I=0}. \tag{12.30}$$

Ток I равен нулю потому, что при наличии разности температур между спаями в цепи появляется противодействующая разность потенциалов, называемая термоэлектрической. Ее величина характеризуется отношением $(u/\Delta T)_{I=0}$, входящим в (30).

Далее при заданном ненулевом токе I подберем разность температур ΔT такую, чтобы U_1, т. е. температура T_1, оставалась постоянной во времени. Тогда из первого уравнения (28) будем иметь

$$L_{1,2} = -L_{1,1}\,(\Delta T/(Tu))_{T_1=\text{const}}. \tag{12.31}$$

Постоянство температуры T_1, несмотря на наличие теплообмена, объясняется тем, что при прохождении тока в одном спае выделяется, а в другом поглощается тепловая энергия. Это явление называется эффектом Пельтье. Оно компенсирует обмен теплотой вследствие теплопроводности. Благодаря соотношению Онзагера (29) выражения (30) и (31), связанные с различными эффектами, должны совпадать. Это накладывает связь на степень проявления указанных двух эффектов. Входящие в (30) и (31) величины $L_{2,2}$, $L_{1,1}$, конечно, следует определить дополнительно (скажем, $L_{2,2}$ связано формулой $L_{2,2}/T = R^{-1}$ с суммарным сопротивлением R проводников A, B, показанных на рис. 12.1, и спаев; сопротивлением прочих участков пренебрегаем).

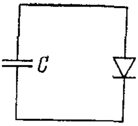

Рис. 12.2

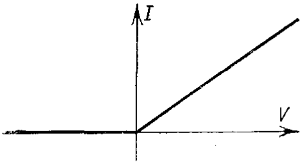

Рис. 12.3

5. Аномальный случай. Цепь с идеальным детектором. Аномальным случаем мы называем тот случай, когда вместо точной формулы

$$\varkappa_\alpha(x) = \int K_\alpha(B)\, w_x(B)\, dB \qquad (12.32)$$

(см. (5.32)) нельзя пользоваться приближенной формулой

$$\varkappa_\alpha(x) = K_\alpha(B(x)),$$

где зависимость $B(x)$ обратна зависимости $x_\alpha = \partial F(B)/\partial x_\alpha$, или более точной формулой (11.16). Рассмотрим для примера изображенную на рис. 12.2 простую RC-цепочку, где сопротивление нелинейное — а именно, обладает односторонней проводимостью. Его вольтамперная характеристика такова (рис. 12.3):

$$I = f(V) = \begin{cases} SV & \text{при} \quad V > 0, \\ 0 & \text{при} \quad V < 0. \end{cases} \qquad (12.33)$$

Данная цепь описывается феноменологическим уравнением

$$\dot{Q} = -f(Q/C), \qquad (12.34)$$

где Q — заряд на емкости. Этот заряд выступает в роли единственного внутреннего параметра B_1. Энергия заряженной емкости равна $W = Q^2/(2C)$, поэтому равновесное распределение для заряда имеет вид

$$w(Q) = \text{const}\cdot\exp(-{}^1\!/_2\beta C^{-1}Q^2) = (2\pi kTC)^{-1/2}\exp(-{}^1\!/_2\beta C^{-1}Q^2). \qquad (12.35)$$

По формуле (5.23) находим вспомогательное неравновесное распределение

$$w_x(Q) = (2\pi kTC)^{-1/2}\,\exp\left[-{}^1\!/_2\,\beta C^{-1}(Q - Cx)^2\right]. \qquad (12.36)$$

Параметр x имеет смысл добавочной разности потенциалов на емкости. В силу (36) равенство (32) принимает вид

$$\boldsymbol{\varkappa_1(x) = \int K_1(Q)\,(2\pi kTC)^{-1/2}\exp\left[-{}^1\!/_2\beta C^{-1}(Q - Cx)^2\right] dQ.} \qquad \mathbf{(12.37)}$$

Как следует трактовать правую часть уравнения (34) при рассмотрении флуктуаций? Следует ли трактовать $-f(Q/C)$ как $K_1(Q)$ или как $\varkappa_1(x(Q))$? В последнем случае мы имели бы

$$\varkappa_1(x) = -f(x) = \begin{cases} -Sx & \text{при} \quad x > 0, \\ 0 & \text{при} \quad x < 0, \end{cases} \tag{12.38}$$

поскольку $x(Q) = \partial W/\partial Q = Q/C$.

Легко понять, что трактовка (38) неправильна, поскольку согласно (37) функция $\varkappa_1(x)$ обязана быть сглаженной, а здесь она имеет излом. Попробуем положить

$$K_1(Q) = -f(Q/C). \tag{12.39}$$

Тогда после подстановки (39) в (37) будем иметь

$$\varkappa_1(x) = -(S/C)(2\pi kTC)^{-1/2} \int\limits_0^\infty \exp[-{}^1/_2\beta C^{-1}(Q - xC)^2]\, Q\, dQ. \tag{12.40}$$

Полагая здесь $x = 0$, имеем

$$l_1 = \varkappa_1(0) = -(S/C)(2\pi kTC)^{-1/2} \int\limits_0^\infty \exp[-(2C)^{-1}\beta Q^2]\, Q\, dQ =$$
$$= -(2\pi\beta C)^{-1/2} S. \quad (12.41$$

Отсюда видно, что обязательное соотношение (10.8) не выполняется. Значит, равенство (39) неправильно. Чтобы исправить положение, добавим сдвиг на величину (41), положив

$$K_1(Q) = -f(Q/C) + (2\pi\beta C)^{-1/2} S. \tag{12.42}$$

Тогда вместо (40) будем иметь

$$\varkappa_1(x) = -(S/C)(2\pi kTC)^{-1/2} \int\limits_0^\infty \exp[-(2C)^{-1}\beta(Q - Cx)^2]\, Q\, dQ +$$
$$+ (2\pi\beta C)^{-1/2} S. \tag{12.43}$$

О необходимом вертикальном сдвиге характеристики несимметрично проводящего нелинейного резистора уже шла речь в п. 7.3. При помощи (43) находим входящий в соотношение (10.10) коэффициент

$$l_{1,\,1} \equiv (d\varkappa_1/dx)_{x=0} = -(S/C)(2\pi kTC)^{-1/2}\beta \int\limits_0^\infty \exp[-2^{-1}\beta C^{-1}Q^2]\, Q^2\, dQ.$$

Это равенство можно записать в виде

$$l_{1,1} = -(\beta S/2C)\langle Q^2\rangle,$$

где $\langle\ldots\rangle$ обозначает усреднение с весом (35). Поэтому

$$l_{1,1} = -S/2. \tag{12.44}$$

Используя первое равенство (11.21), отсюда получаем

$$K_{11}(Q) = kTS.$$

Итак, по феноменологическому уравнению (34) восстановлен фоккер-планковский оператор кинетического уравнения

$$-\frac{\partial}{\partial Q} K_1(Q) + \frac{kTS}{2}\frac{\partial^2}{\partial Q^2},$$

где $K_1(Q)$ задается формулой (42). Допуская бо́льшую погрешность, вместо (42) можно взять линейную функцию $l_{1,1}x(Q)$. При этом феноменологическое уравнение примет вид

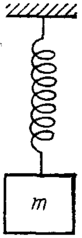

Рис. 12.4

$$\dot Q = -{}^1/_2\,(S/C)\,Q,$$

и по формуле (12) можно найти корреляционную функцию флуктуации заряда:

$$\langle Q(t+\tau)\,Q(t)\rangle = kTC \exp\left[-(2C)^{-1}S\tau\right] \text{ при } \tau > 0.$$

Использованный прием избавления от нелинейности является, в сущности, методом статистической линеаризации. Его можно применять и в других случаях разрывов аналитичности, скажем, в случае частицы с «сухим» трением: $f_{\text{тр}} = -f_0 \operatorname{sign} \boldsymbol{v}$ ($f_{\text{тр}}$ — сила трения, $\boldsymbol{v}$ — скорость частицы). В этом случае, в отличие от (44), коэффициент $l_{1,1}$ будет зависеть от температуры.

6. Механический осциллятор. Пусть имеется тело массы m, подвешенное на пружине с жесткостью $\varkappa$ (рис. 12.4). Обозначая через y отклонение тела от положения равновесия и учитывая жидкое трение, имеем феноменологическое уравнение движения

$$m\ddot y + \gamma\dot y + \varkappa y = 0,$$

где γ — коэффициент жидкого трения.

Обозначая $\dot y = v$, это уравнение можно записать в виде системы двух уравнений первого порядка

$$m\dot v = -\gamma v - \varkappa y, \quad \dot y = v. \tag{12.45}$$

Будем трактовать y и импульс $p = mv$ как внутренние параметры A_1 и A_2. Учитывая кинетическую энергию тела и энергию пружины, запишем полную энергию:

$$U(y,\ p) = p^2/2m + {}^1/_2\,\varkappa y^2. \tag{12.46}$$

Свободная энергия $F(y,\ p)$ в данном случае совпадает с (46). Применяя формулу (5.30), находим сопряженные с y и p параметры

$$x_1 = \varkappa y, \quad x_2 = p/m = v. \tag{12.47}$$

Учитывая (47), уравнения (45) можно записать в такой приведенной форме:

$$\dot y = x_2,\ \dot p = -x_1 - \gamma x_2. \tag{12.48}$$

Здесь в левой части стоят производные от A_1, A_2, а в правую входят только сопряженные переменные. Уравнения (48) можно трактовать как уравнения (11.5). Из (48) видим, что выполняется соотношение взаимности

$$l_{1,2} = -l_{2,1}.$$

Точно такое же соотношение вытекает из (10.11) при $\varepsilon_1\varepsilon_2 = -1$. В данном случае y — четная по времени переменная, так что $\varepsilon_1 = 1$, а p — нечетная ($\varepsilon_2 = -1$), поэтому равенство $\varepsilon_1\varepsilon_2 = -1$ действительно выполняется.

Если в правой части (48) переменные x_1, x_2 выразить через y, p, учитывая (47), то будем иметь

$$\dot{y} = m^{-1}p, \quad \dot{p} = -\varkappa y - \gamma m^{-1}p.$$

Эти уравнения являются примером уравнений (5.13), причем равенство (46) является конкретизацией равенства (5.14). Из сравнения указанных формул получим матрицы

$$\hat{D} = \| d_{\alpha\beta} \| = \begin{pmatrix} 0 & -m^{-1} \\ \varkappa & \gamma m^{-1} \end{pmatrix}, \quad \hat{U} = \| u_{\alpha\beta} \| = \begin{pmatrix} \varkappa & 0 \\ 0 & m^{-1} \end{pmatrix}. \tag{12.49}$$

Подставляя (49) в (13), находим для рассматриваемого случая

$$\hat{F}(p) = kT \begin{pmatrix} p & -m^{-1} \\ \varkappa & p + \gamma m^{-1} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \varkappa^{-1} & 0 \\ 0 & m \end{pmatrix}.$$

Вычисляя обратную матрицу, отсюда имеем

$$F(p) = kT\,(p^2 + p\gamma m^{-1} + \varkappa m^{-1})^{-1} \begin{pmatrix} (p + \gamma m^{-1})\,\varkappa^{-1} & 1 \\ -1 & pm \end{pmatrix}.$$

Теперь по формуле (14) нетрудно найти матрицу спектральных плотностей. Ограничимся тем, что приведем ее диагональные элементы:

$$S_{11}(\omega) \equiv S_y(\omega) = F_{11}(i\omega) + F_{11}(-i\omega) = 2kT\gamma Q^{-1}(\omega),$$

$$S_{22}(\omega) \equiv S_p(\omega) = F_{22}(i\omega) + F_{22}(-i\omega) = 2kT\gamma m^2\omega^2 Q^{-1}(\omega),$$

где $Q(\omega) = (\varkappa - m\omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2$.

Таким же способом анализируются, скажем, процессы в электрическом колебательном контуре.

7. Полевой случай. Уравнения Максвелла и их трактовка с точки зрения линейной неравновесной термодинамики. Как известно, в электродинамике рассматриваются векторные поля: напряженности электрического и магнитного полей $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{H}$ и соответствующие индукции $\boldsymbol{D}$, $\boldsymbol{B}$. Не будем ограничиваться случаем линейной электродинамики. В качестве основных внутренних параметров возьмем поля $\boldsymbol{D}$ и $\boldsymbol{B}$. В роли вектора внутренних параметров A_α в данном примере будем брать $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})$, $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$. Следовательно, индекс α при A_α теперь имеет смысл пары $(m, \boldsymbol{r})$, где $\boldsymbol{r}$ — радиус-вектор, а m — индекс, пробегающий значения от 1 до 6, что соответствует компонентам вектора $(D_1, D_2, D_3, B_1, B_2, B_3)$.

Предполагаем, что задана плотность внутренней энергии

$$u(\boldsymbol{D}, \boldsymbol{B}),$$

не зависящая явно от радиус-вектора и времени, которая определяет полную энергию:

$$U[\boldsymbol{D}(r), \boldsymbol{B}(r)] = \int u(\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}))\, d\boldsymbol{r}. \tag{12.50}$$

В случае линейной электродинамики, как известно, плотность имеет вид

$$u(\boldsymbol{D},\ \boldsymbol{B}) = {}^1/_2\varepsilon_{ik}^{-1} D_i D_k + {}^1/_2\mu_{ik}^{-1} B_i B_k. \tag{12.51}$$

Формулами

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}) = \frac{\partial u}{\partial \boldsymbol{D}} = \frac{\delta U}{\delta \boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})}, \quad \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}) = \frac{\partial u}{\partial \boldsymbol{B}} = \frac{\delta U}{\delta \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})} \tag{12.52}$$

определяются поля $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r})$, $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r})$, являющиеся термодинамическими силами по отношению к $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})$ и $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$, т. е.

$$(x_\alpha) = (\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}),\ \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r})).$$

Феноменологические уравнения в приведенной форме $\dot{A}_\alpha = \varkappa_\alpha(x)$ в данном случае есть уравнения Максвелла

$$\dot{\boldsymbol{D}} = \mathrm{rot}\,\boldsymbol{H} - \boldsymbol{j}(\boldsymbol{E}), \quad \dot{\boldsymbol{B}} = -\mathrm{rot}\,\boldsymbol{E}. \tag{12.53}$$

Входящая сюда зависимость плотности тока $\boldsymbol{j}$ от поля $\boldsymbol{E}$ определяется материальным уравнением. Используя (52), найдем производную по времени от суммарной энергии

$$\frac{d}{dt}U = \int d\boldsymbol{r}\left[\frac{\delta U}{\delta \boldsymbol{D}}\dot{\boldsymbol{D}} + \frac{\delta U}{\delta \boldsymbol{B}}\dot{\boldsymbol{B}}\right] = \int [\boldsymbol{E}\dot{\boldsymbol{D}} + \boldsymbol{H}\dot{\boldsymbol{B}}]\,d\boldsymbol{r}.$$

Подставляя сюда (53), нетрудно получить

$$\frac{d}{dt}U = \int [\boldsymbol{E}\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}\,\mathrm{rot}\,\boldsymbol{E} - \boldsymbol{E}\boldsymbol{j}]\,d\boldsymbol{r} = -\int \boldsymbol{E}\boldsymbol{j}\,d\boldsymbol{r}$$

(интегралами по поверхности пренебрегаем).

Следовательно, при отсутствии проводимости среды потери энергии отсутствуют, как и должно быть. Это является подтверждением правила введения напряженностей (52) в случае нелинейной электродинамики.

В рамках линейной неравновесной термодинамики зависимость $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{E})$ в (53) следует взять линейной:

$$j_k = \sigma_{kl}E_l. \tag{12.54}$$

После этого уравнения (53) примут вид $\dot{A}_\alpha = l_{\alpha\beta}x_\beta$ при такой матрице $l_{\alpha\beta}$:

$$\|l_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{r}')\| = \begin{pmatrix} F & G \\ W & 0 \end{pmatrix}\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'), \tag{12.55}$$

где F, G, W — 3×3-матрицы

$$F = -\|\sigma_{ki}\|,\ G = \|\varepsilon_{kli}\nabla_l\|,\ W = -G; \tag{12.56}$$

ε_{ihl} — полностью антисимметричный тензор, определяемый равенством

$$(\mathrm{rot}\,\boldsymbol{H})_k = \varepsilon_{kli}\nabla_l H_i.$$

Запишем теперь соотношения Онзагера — Казимира (10.11) для уравнений $\dot{A}_\alpha = l_{\alpha,\beta}x_\beta$ в данном случае, т. е. для уравнений

$$\dot{\boldsymbol{D}} = \mathrm{rot}\,\boldsymbol{H} - \hat{\sigma}\boldsymbol{j},\ \dot{\boldsymbol{B}} = -\mathrm{rot}\,\boldsymbol{E} \qquad (\hat{\sigma} = \|\sigma_{ki}\|). \tag{12.57}$$

Континуальность числа переменных не нарушает справедливости выведенных ранее соотношений. Поскольку первые три компоненты вектора (D_1, D_2, D_3, B_1, B_2, B_3) имеют одинаковую четность по времени (они четны), то должны выполняться соотношения Онзагера

$$l_{k,m}(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{r}')=l_{m,k}(\boldsymbol{r}',\ \boldsymbol{r}), \qquad k,\ m=1,\ 2,\ 3,$$

т. е. в силу (55), (56) соотношения $\sigma_{km}=\sigma_{mk}$. Далее, компоненты B_1, B_2, B_3 нечетны по времени и имеют другую четность, нежели D_1, D_2, D_3. Поэтому должны выполняться соотношения

$$l_{k,\,3+m}(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{r}')=-l_{3+m,\,k}(\boldsymbol{r}',\ \boldsymbol{r}), \qquad k,\ m=1,\ 2,\ 3.$$

Используя (55), (56), нетрудно убедиться, что эти соотношения автоматически выполнены в силу конструкции уравнений Максвелла. Уравнения (57), хотя и относятся к линейной неравновесной термодинамике, могут описывать нелинейные электродинамические процессы в силу нелинейной зависимости $\boldsymbol{D}$ от $\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{B}$ от $\boldsymbol{H}$.

В заключение отметим, что выше неявно предполагалась пренебрежимо малая роль теплопроводности и теплообмена при электродинамических процессах. В действительности справедлива формула

$$du=T\,ds+\boldsymbol{E}\,d\boldsymbol{D}+\boldsymbol{H}\,d\boldsymbol{B},$$

где s — плотность энтропии. Из нее видно, что в (52) следует брать адиабатические (изоэнтропийные) производные. В противоположном случае, когда теплообмен значителен и электродинамические процессы можно считать изотермическими, надо перейти к плотности свободной энергии $f=u-Ts$, для которой имеем

$$df=-s\,dT+\boldsymbol{E}\,d\boldsymbol{D}+\boldsymbol{H}\,d\boldsymbol{B}.$$

В этом случае вместо (52) следует пользоваться формулами

$$\boldsymbol{E}=\left(\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{D}}\right)_{T,\ \boldsymbol{B}}=\left(\frac{\delta F}{\delta \boldsymbol{D}}\right)_{T,\ \boldsymbol{B}}, \qquad \boldsymbol{H}=\left(\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{B}}\right)_{T,\ \boldsymbol{D}}=\left(\frac{\delta F}{\delta \boldsymbol{B}}\right)_{T,\ \boldsymbol{D}},$$

где стоят изотермические производные. Других изменений в приведенных соотношениях не будет.

8. Простая химическая реакция. Рассмотрим для примера такую реакцию:

$$\mathrm{E}_1 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2\mathrm{E}_2.$$

Согласно (8.4) молярные концентрации $c_j=[\mathrm{E}_j]$ при этом удовлетворяют уравнениям

$$\dot{c}_1=-{}^1/_2\,\dot{c}_2=-k_1c_1+k_{-1}c_2^2. \tag{12.58}$$

Учтем теперь диффузию реагентов. Пусть газы E_1, E_2 имеют коэффициенты диффузии D_1, D_2 соответственно. Тогда вместо (58) будем иметь уравнения

$$\dot{c}_1=-k\,c_1+k_{-1}c_2^2+D_1\Delta c_1, \quad \dot{c}_2=2k_1c_1-2k_{-1}c_2^2+D_2\Delta c_2. \tag{12.59}$$

Учитывая (8.19), эти уравнения можно записать в приведенном виде

$$\begin{aligned} \dot c_1 &= -k_1' \exp(x_1/RT) + k_{-1}' \exp(2x_2/RT) + D_1' \Delta \exp(x_1/RT), \\ \dot c_2 &= 2k_1' \exp(x_1/RT) - 2k_{-1}' \exp(2x_2/RT) + D_2' \Delta \exp(x_2/RT), \end{aligned} \qquad (12.60)$$

где $k_1' = c_1^0 k_1$, $k_{-1}' = (c_2^0)^2 k_{-1}$, $D_1' = c_1^0 D_1$, $D_2' = c_2^0 D_2$. Уравнения (60) есть конкретизация уравнений (11.4) для данного случая. Линеаризуя их по x_1, x_2, получаем уравнения

$$\begin{aligned} \dot c_1 &= -\frac{k_1'}{RT} x_1 + 2\frac{k_{-1}'}{RT} x_2 + \frac{D_1'}{RT} \Delta x_1, \\ \dot c_2 &= 2\frac{k_1'}{RT} x_1 - 4\frac{k_{-1}'}{RT} x_2 + \frac{D_2'}{RT} \Delta x_2, \end{aligned} \qquad (12.61)$$

которые служат конкретизацией (19). Поскольку c_1, c_2 четны по времени, соотношения взаимности (10.11) теперь имеют вид

$$k_{-1}' = k_1'. \qquad (12.62)$$

Равенство (62) совпадает с равенством (8.32), которое обсуждалось ранее. Равновесные постоянные по пространству концентрации газов c_1^0, c_2^0 в силу (59) должны удовлетворять равенству

$$k_1 c_1^0 = k_{-1} (c_2^0)^2.$$

Это равенство эквивалентно (62).

Пусть δ_1, δ_2 — отклонения концентраций от равновесных значений. Подставляя $c_i = c_i^0 + \delta_i$ в (59) и производя линеаризацию по δ_1, δ_2, получаем линейные уравнения

$$\dot\delta_1 = -\beta\delta_1 + \gamma\delta_2 + D_1\Delta\delta_1, \quad \dot\delta_2 = 2\beta\delta_1 - 2\gamma\delta_2 + D_2\Delta\delta_2, \qquad (12.63)$$

где $\beta = k_1$, $\gamma = 2k_{-1}c_2^0$.

Уравнения (63) являются примером уравнений (5.13), причем в роли A_α выступают $\delta_1(\boldsymbol r)$, $\delta_2(\boldsymbol r)$, т. е. индекс α есть пара $(\boldsymbol r, i)$. В соответствии с (11) имеем

$$u_{ij}(\boldsymbol r_1, \boldsymbol r_2) = \partial x_i(\boldsymbol r_1)/\partial c_j(\boldsymbol r_2).$$

Подставляя сюда (8.19), т. е. равенство

$$x_i(\boldsymbol r) = RT \ln[c_i(\boldsymbol r)/c_i^0],$$

получаем

$$u_{ij}(\boldsymbol r_1, \boldsymbol r_2) = (RT/c_i^0)\, \delta(\boldsymbol r_1 - \boldsymbol r_2)\, \delta_{ij}. \qquad (12.64)$$

Чтобы избавиться от входящего в (63) дифференциального оператора Δ, удобно рассматривать пространственные спектры

$$\delta_j(\boldsymbol k) = (2\pi)^{-3/2} \int \exp(i\boldsymbol k\boldsymbol r)\, \delta_j(\boldsymbol r)\, d\boldsymbol r. \qquad (12.65)$$

Для них вместо (63) будем иметь уравнения

$$\begin{aligned} \dot\delta_1(\boldsymbol k) &= -(\beta + D_1 k^2)\, \delta_1 + \gamma\delta_2, \\ \dot\delta_2(\boldsymbol k) &= 2\beta\delta_1 - (2\gamma + D_2 k^2)\, \delta_2, \end{aligned} \qquad (12.66)$$

а вместо матрицы (64) матрицу

$$\hat{U} = \left\| \frac{RT}{c_i^0} \delta(\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2)\, \delta_{ij} \right\|. \qquad (12.67)$$

Сравнивая (66) с (5.13), получаем матрицу

$$\hat{D} = \left\| \begin{pmatrix} \beta + D_1 k_1^2 & -\gamma \\ -2\beta & 2\gamma + D_2 k_1^2 \end{pmatrix} \delta(\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2) \right\|. \qquad (12.68)$$

Учитывая (67), (68), по формуле (13) получаем

$$\hat{F}(p) = N_{\mathrm{A}}^{-1} \left[(p + D_1 k_1^2 + \beta)(p + D_2 k_1^2 + 2\gamma) - 2\beta\gamma\right]^{-1} \times$$
$$\times \begin{pmatrix} (p + D_2 k_1^2 + 2\gamma)\, c_1^0 & \gamma c_2^0 \\ 2\beta c_1^0 & (p + D_1 k_1^2 + \beta)\, c_2^0 \end{pmatrix} \delta(\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2). \qquad (12.69)$$

Далее по формуле (14) можно найти временную спектральную плотность для спектров (65). В приложении 6 показано, что временная спектральная плотность случайного пространственного спектра просто связана с пространственно-временной спектральной плотностью (формула (П6.10)). Учитывая (14) и указанную формулу, при помощи (69) нетрудно найти пространственно-временную спектральную плотность процессов $\delta_i(\boldsymbol{r}, t)$, т. е. $c_i(\boldsymbol{r}, t)$. Приведем окончательную формулу для спектральной плотности процесса $c_1(\boldsymbol{r}, t)$:

$$S_{c_1}(\boldsymbol{k}, \omega) = 2N_{\mathrm{A}}^{-1} c_1^0 \left\{(D_2 k^2 + 2\gamma)\left[D_1 D_2 k^4 + (2\gamma D_1 + \beta D_2) k^2 - \omega^2\right] + \right.$$
$$+ \left.\omega^2 \left[(D_1 + D_2) k^2 + \beta + 2\gamma\right]\right\} \left\{\left[D_1 D_2 k^4 + (2\gamma D_1 + \beta D_2) k^2 - \omega^2\right]^2 + \right.$$
$$\left. + \omega^2 \left[(D_1 + D_2) k^2 + \beta + 2\gamma\right]^2\right\}^{-1}. \qquad (12.70)$$

Подобный же вид имеет и спектральная плотность флуктуаций $c_2(\boldsymbol{r}, t)$. Чтобы ее получить, в (70) нужно заменить индекс 1 на 2 и наоборот, а также поменять местами β и 2γ.

9. Тепловые флуктуации скорости жидкости или газа. Как известно, феноменологическое уравнение вязкой жидкости или газа имеет вид

$$\rho\left[\dot{v} + (\boldsymbol{v}\nabla)\boldsymbol{v}\right] = -\operatorname{grad} p + \eta \Delta \boldsymbol{v} + (\zeta + 3^{-1}\eta) \operatorname{grad} \operatorname{div} \boldsymbol{v} \qquad (12.71)$$

(см., например, § 15 из книги [26]). Здесь $\boldsymbol{v}$ — зависящий от радиус-вектора $\boldsymbol{r}$ вектор скорости, ρ и p — плотность и давление, η, ζ — постоянные коэффициенты вязкости. К уравнению (71) следует еще присоединить уравнение непрерывности

$$\dot{\rho} = -\operatorname{div}(\rho \boldsymbol{v}).$$

Пусть ρ_0, p_0, $\boldsymbol{v} = 0$ — равновесные значения (конвекция при равновесии отсутствует); ρ_0 и p_0 от $\boldsymbol{r}$ не зависят. Рассмотрим малые флуктуации скорости, плотности и давления и линеаризуем указанные уравнения по $\boldsymbol{v}$, $p' = p - p_0$, $\rho' = \rho - \rho_0$. Будем иметь

$$\begin{aligned} \dot{\boldsymbol{v}} &= -\rho_0^{-1} \operatorname{grad} p' + \eta \rho_0^{-1} \Delta \boldsymbol{v} + (\zeta + 3^{-1}\eta) \rho_0^{-1} \operatorname{grad} \operatorname{div} \boldsymbol{v}, \\ \dot{\rho}' &= -\rho_0 \operatorname{div} \boldsymbol{v}. \end{aligned} \qquad (12.72)$$

Кинетическая энергия жидкости такова:

$$K[\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r})] = {}^1/_2\rho_0 \int v^2(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r}. \tag{12.73}$$

Взяв K в качестве F, по формуле (5.30), т. е. по формуле

$$x_i(\boldsymbol{r}) = \delta F[\boldsymbol{v}]/\delta v_i(\boldsymbol{r}), \quad i = 1,\ 2,\ 3, \tag{12.74}$$

находим сопряженные с $v_1(\boldsymbol{r})$, $v_2(\boldsymbol{r})$, $v_3(\boldsymbol{r})$ параметры

$$x_i(\boldsymbol{r}) = \rho_0 v_i(\boldsymbol{r}), \qquad i = 1,\ 2,\ 3. \tag{12.75}$$

Найдем теперь полевой параметр $x_4(\boldsymbol{r})$, сопряженный с $\rho'(\boldsymbol{r})$. Будем пренебрегать теплопроводностью в жидкости (или газе). Тогда в формуле типа (74) в качестве F следует взять функцию $H = U + p_0 V$, зависящую от $\rho(\boldsymbol{r})$, т. е. будем иметь

$$x_4(\boldsymbol{r}) = (\partial H/\partial\rho')_s = (\delta H[\rho(\boldsymbol{r})]/\delta\rho(\boldsymbol{r}))_s \tag{12.76}$$

(дифференцирование ведется при постоянной плотности энтропии $s(\boldsymbol{r})$).

Разобьем пространство на отдельные объемчики ΔV_α и представим $H[\rho]$ в виде суммы $\sum H_\alpha$ по отдельным объемчикам. Для каждого объемчика справедливо термодинамическое равенство

$$dU_\alpha = T_\alpha dS_\alpha - p_\alpha d(\Delta V_\alpha), \quad \text{т. е.} \quad dH_\alpha = T_\alpha dS_\alpha - p'_\alpha d(\Delta V_\alpha). \tag{12.77}$$

Если ΔM_α — масса жидкости в ΔV_α, то

$$\Delta V_\alpha = \Delta M_\alpha/\rho_\alpha.$$

Поэтому

$$d(\Delta V_\alpha) = -\rho_\alpha^{-2}\delta\rho_\alpha \Delta M_\alpha = -\rho_\alpha^{-1}\delta\rho_\alpha\Delta V_\alpha. \tag{12.78}$$

Мы предполагаем, что в рассматриваемых объемчиках находится постоянная масса жидкости и что они деформируются при движении.

Подставляя (78) в (77), суммируя по различным объемчикам и переходя к пределу max $\Delta V_\alpha \to 0$, получаем

$$\delta H[\rho(\boldsymbol{r})] = \int T\,\delta s(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r} + \int \frac{p'}{\rho}\delta\rho(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r} \qquad (s = dS/dV).$$

Отсюда согласно (76) находим

$$x_4(\boldsymbol{r}) = \rho^{-1}(\boldsymbol{r})\,p'(\boldsymbol{r}) \approx \rho_0^{-1}p'(\boldsymbol{r}). \tag{12.79}$$

Если в правой части (72), используя (75), (79), переменные p', $\boldsymbol{v}$ выразить через $x_i(\boldsymbol{r})$, $i = 1, \ldots, 4$, то получим приведенные уравнения

$$\dot{\boldsymbol{v}} = -\operatorname{grad} x_4 + \eta\rho_0^{-2}\Delta\boldsymbol{x} + \left(\zeta + 3^{-1}\eta\right)\rho_0^{-2}\operatorname{grad}\operatorname{div}\boldsymbol{x},$$

$$\dot{\rho} = -\operatorname{div}\boldsymbol{x}.$$

Тем же способом, что и в п. 7, легко убедиться, что соотношения взаимности (10.11) для них выполнены.

Возвратимся к (72) и заменим в первом уравнении p' на $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}(p_0)\right)_s \rho'$. Перейдем от $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r})$, $\rho'(\boldsymbol{r})$ к пространственным спектрам $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})$, $\rho'(\boldsymbol{k})$, которые определяются по аналогии с (65). Тогда будем иметь уравнения

$$\begin{aligned} \dot{\boldsymbol{v}}(\boldsymbol{k}) &= \alpha i \boldsymbol{k} \rho'(\boldsymbol{k}) - \eta \rho_0^{-1} k^2 \boldsymbol{v} - \left(\zeta + 3^{-1}\eta\right) \rho_0^{-1} \boldsymbol{k}(\boldsymbol{k}\boldsymbol{v}), \\ \dot{\rho}'(\boldsymbol{k}) &= \rho_0 i \boldsymbol{k}\boldsymbol{v}, \end{aligned} \tag{12.80}$$

где $\alpha = \rho_0^{-1}(\partial p/\partial \rho)_s$. Если ввести продольную и поперечную скорости

$$v_{\parallel} = (\boldsymbol{k}\boldsymbol{v})/k, \quad \boldsymbol{v}_{\perp} = \boldsymbol{v} - \frac{\boldsymbol{k}}{k} v_{\parallel}, \tag{12.81}$$

то система уравнений (80) распадается на уравнение для поперечной скорости

$$\dot{\boldsymbol{v}}_{\perp} = -\eta \rho_0^{-1} k^2 \boldsymbol{v}_{\perp} \tag{12.82}$$

и на систему уравнений, затрагивающую продольную скорость,

$$\dot{v}_{\parallel}(\boldsymbol{k}) = \alpha i k \rho'(\boldsymbol{k}) - \zeta' \rho_0^{-1} k^2 v_{\parallel}, \quad \dot{\rho}' = \rho_0 i k v_{\parallel}, \tag{12.83}$$

где $\zeta' = \zeta + 4\eta/3$.

Формулу (73), которая для спектра имеет аналогичный вид:

$$K = {}^1/_2 \rho_0 \int v^2(\boldsymbol{k})\, d\boldsymbol{k},$$

можно представить в силу (81) в виде суммы слагаемых

$$K = {}^1/_2 \rho_0 \int v_{\perp}^2(\boldsymbol{k})\, d\boldsymbol{k} + {}^1/_2 \rho_0 \int v_{\parallel}^2(\boldsymbol{k})\, d\boldsymbol{k}, \tag{12.84}$$

соответствующих продольным и поперечным скоростям. Из (84) получаем поперечную и продольную матрицы (11):

$$\widehat{U}_{\perp} = \| \rho_0 \delta_{ij} \|, \qquad u_{\parallel} = \rho_0. \tag{12.85}$$

Используя (82), (83), (85), по формуле (9) нетрудно найти пространственно-временную спектральную плотность скоростей. Она состоит из продольной и поперечной частей:

$$S_{ij}(\omega, \boldsymbol{k}) = \left(\delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2}\right) S_{\perp}(\omega, \boldsymbol{k}) + \frac{k_i k_j}{k^2} S_{\parallel}(\omega, \boldsymbol{k}). \tag{12.86}$$

В случае малой сжимаемости основной вклад дает поперечная часть. Найдем ее. Из (82), (85) и (4) имеем $\widehat{D}_{\perp} = \eta \rho_0^{-1} k^2 \widehat{I}$, $\widehat{L} = \widehat{L}^0 = -\eta \rho_0^{-2} k^2 \widehat{I}$. Поэтому по формуле (9) получаем

$$S^{\perp}_{ik_1,\, jk_2}(\omega) = k_{\text{Б}} T \frac{2\eta k^2}{\omega^2 \rho_0^2 + \eta^2 k^4} \delta_{ij} \delta(\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2). \tag{12.87}$$

Используя формулу (П6.10), связывающую временную спектральную плотность от пространственного спектра с пространственно-временной спектральной плотностью, из (87) будем иметь

$$S_{\perp}(\boldsymbol{k},\ \omega)=k_{\text{Б}}T\frac{2\eta k^2}{\rho_0^2\omega^2+\eta^2k^4}.$$

Последнее равенство следует подставить в (86).

В заключение этого параграфа отметим, что в линейном приближении, используя стохастическое уравнение (11.23) или кинетическое уравнение, можно найти также неравновесные корреляторы или моменты, причем неравновесность может задаваться, скажем, начальными условиями.

§ 13. Примеры применения марковских ФДС нелинейной термодинамики

1. Простая цепь с конденсатором и нелинейным сопротивлением. Рассмотрим цепь, изображенную на рис. 12.2, но вместо (12.33) возьмем вольт-амперную характеристику нелинейного сопротивления:

$$I=f(V)=SV+{}^1\!/_2\gamma V^2. \tag{13.1}$$

В отличие от п. 12.5 будем рассматривать не линейное, а линейно-квадратичное приближение. Подставляя (1) в уравнение (12.34), найдем

$$\dot{Q}=-\frac{S}{C}Q-\frac{\gamma}{2C^2}Q^2. \tag{13.2}$$

Чтобы получить уравнение в приведенной форме, нужно в правой части (2) выразить заряд Q через сопряженный с ним параметр

$$x=dW/dQ=Q/C. \tag{13.3}$$

После этого будем иметь

$$\dot{Q}=-Sx-{}^1\!/_2\,\gamma x^2.$$

Это уравнение является конкретизацией уравнения (11.5), причем

$$l_{1,1}=-S,\ l_{1,11}=-\gamma. \tag{13.4}$$

Применяя формулы (11.25), (11.26) и учитывая, что параметр Q является четным по времени, получаем

$$K_{11}(Q)=2kTS+kT\gamma Q/C,\quad K_{111}(Q)=0. \tag{13.5}$$

Далее вследствие (4) по формуле (11.29) находим

$$K_{\alpha}(Q)=-\frac{SQ}{C}-\frac{\gamma Q^2}{2C^2}+kT\frac{\gamma}{2C}. \tag{13.6}$$

В силу (5), (6) данная система описывается кинетическим уравнением

$$\dot{w}(Q) = L_1 w(Q) + \frac{\gamma}{2C}\frac{\partial}{\partial Q}\left[\left(\frac{Q^2}{C} - kT\right) w(Q)\right] + \\ + \frac{kT\gamma}{2C}\frac{\partial^2}{\partial Q^2}[Q w(Q)], \qquad (13.7)$$

которое является конкретизацией уравнения (3.17). Здесь

$$L_1 = \frac{\partial}{\partial Q}\frac{SQ}{C} + kTS\frac{\partial^2}{\partial Q^2}$$

— оператор линейного приближения. При решении уравнения (7) величину γ можно считать малым параметром; в действительности же малым является такой безразмерный параметр:

$$\frac{\gamma\sigma}{CS} = \frac{\gamma}{S}\left(\frac{kT}{C}\right)^{1/2} \ll 1, \qquad (13.8)$$

где $\sigma^2 = \langle Q^2 \rangle = kTC$. Неравенство (8) выполняется, поскольку постоянная Больцмана k, входящая в (8), является микроскопической величиной, прочие же величины носят макроскопический характер.

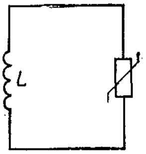

Рис. 13.1

Первую формулу (5) можно записать при помощи эффективной крутизны $S_{\text{эфф}}$ следующим образом:

$$K_{11} = 2kTS_{\text{эфф}},$$

где

$$S_{\text{эфф}} = S + \frac{\gamma Q}{2C} = S + \frac{\gamma}{2}V. \qquad (13.9)$$

Тогда формула для K_{11} в линейно-квадратичном приближении будет аналогична формуле линейного приближения:

$$K_{11} = 2kTS.$$

Из (9) и (1) видно, что в роли эффективной крутизны $S_{\text{эфф}}$ выступает средняя крутизна $S_{\text{ср}} = I(V)/V$.

2. Цепь с индуктивностью и нелинейным сопротивлением. Рассмотрим теперь цепь, где вместо конденсатора поставлена катушка индуктивности L (рис. 13.1). Пусть характеристика нелинейного сопротивления задается прежней формулой (1). Разрешая итерациями уравнение (1) относительно V, имеем

$$V = g(I) = RI + {}^1\!/_2\alpha I^2 + \ldots, \qquad (13.10)$$

где $R = 1/S$, $\alpha = -\gamma/S^3$. Данной цепи соответствует феноменологическое уравнение

$$L\frac{dI}{dt} = -g(I) = -RI - {}^1\!/_2\alpha I^2. \qquad (13.11)$$

В качестве внутреннего параметра A_1 возьмем «импульс» $p = LI$. Поскольку энергия индуктивности равна

$$W = {}^1\!/_2 LI^2 = \frac{1}{2L}p^2,$$

сопряженным с p параметром $x = \partial W/\partial p$ будет ток I. Уравнение (11) в приведенном виде запишется так:

$$\dot{p} = -RI - {}^1/_2 \alpha I^2.$$

Это уравнение является частным случаем (11.5) при $l_{1,1} = -R$, $l_{1,11} = -\alpha$. Используя (11.25), (11.26) и учитывая временну́ю нечетность «импульса», находим

$$K_{11}(p) = 2kTR + 3kT\alpha p/L, \quad K_{111}(p) = -6(kT)^2 \alpha. \tag{13.12}$$

Далее, по формуле (11.29) получаем

$$K_1(p) = -\frac{R}{L} p - \frac{\alpha p^2}{2L^2} + \frac{kT\alpha}{2L}.$$

Таким образом, флуктуационно-релаксационный процесс в рассматриваемой цепи описывается уравнением

$$\dot{w}(p) = L_1 w(p) + \frac{\alpha}{2L} \frac{\partial}{\partial p} \left[\left(\frac{p^2}{L} - kT \right) w \right] + \\ + \frac{3KT\alpha}{2L} \frac{\partial^2 (pw)}{\partial p^2} + (kT)^2 \alpha \frac{\partial^3 w}{\partial p^3}, \tag{13.13}$$

где

$$L_1 = \frac{R}{L} \frac{\partial}{\partial p} p + kTR \frac{\partial^2}{\partial p^2}$$

— оператор линейного приближения. Полученное уравнение не является уравнением Фоккера—Планка.

Первую формулу (12) по аналогии с формулой линейного приближения $K_{11} = 2kTR$ можно написать в виде

$$K_{11} = 2kTR_{эфф}. \tag{13.14}$$

Входящее сюда эффективное сопротивление

$$R_{эфф} = R + {}^3/_2 \alpha I \tag{13.15}$$

не совпадает со средним сопротивлением $R_{ср} = V(I)/I$, а совпадает с сопротивлением, определяемым формулой $R_1 = {}^1/_2 \partial^2 (IV(I))/\partial I^2$.

Вследствие формулы

$$K_{11}(LI) = \lim_{\tau \to 0} [\tau^{-1} \langle (\Delta p)^2 \rangle_I]$$

(см. (3.18)) равенства (14), (15) определяют корреляционную функцию

$$\langle \xi(t_1) \xi(t_2) \rangle = 2kT [R + {}^3/_2 \alpha I + O(I^2)] \delta(t_1 - t_2) \tag{13.16}$$

случайного шума $\xi(t)$, входящего в уравнение $L\, dI/dt = K_1(LI) + \xi(t)$. Из этого уравнения видно, что $\xi(t)$ имеет смысл случайной электродвижущей силы, возникающей в нелинейном резисторе при протекании через него тока. Формула (16) справедлива и в том случае, когда через нелинейный резистор течет постоянный ток, вызванный источником тока (скажем, электрическим элементом), дополнительно включенным в цепь. Шум $\xi(t)$ нельзя считать гауссовым, так как в этом случае член с третьей производной в (13) отсутствовал бы.

3. Теплообмен двух тел в линейно-квадратичном приближении. В предыдущих примерах релаксационные уравнения (11.1) были нелинейными, а энергия — квадратичной по внутренним параметрам. Рассмотрим теперь пример, в котором зависимость X от внутреннего параметра содержит нелинейный член.

В общем случае теплообмен двух тел можно описать формулой

$$dQ/dt = f(T_1,\ T_2)(T_2 - T_1), \tag{13.17}$$

где $f(T_1,\ T_2)$ — некоторая функция. Множитель $(T_2 - T_1)$ выделен для того, чтобы подчеркнуть обращение в нуль теплового притока dQ/dt при совпадающих температурах. Как и в п. 12.3, будем обозначать внутренние энергии двух тел через U_1 и U_2, так что $\dot{U}_1 = -\dot{U}_2 = dQ/dt$. Предполагается, что выполнено условие тепловой изоляции $U_1 + U_2 = \mathrm{const}$. По аналогии с (12.22) имеем $dS = (T_1^{-1} - T_2^{-1})\, dU_1$, так что

$$X = -dS/dU_1 = T_2^{-1} - T_1^{-1}. \tag{13.18}$$

Если теплоемкости c_1, c_2 тел зависят от температуры, то равновесная температура θ определяется из уравнения

$$\int\limits_{\theta}^{T_1} c_1(T)\,dT + \int\limits_{\theta}^{T_2} c_2(T)\,dT = 0, \tag{13.19}$$

выражающего баланс энергии.

Подставляя разложения $c_i(T) = c_i + c_i'\cdot(T - \theta)$, где $c_i = c_i(\theta)$, $c_i' = c_i'(\theta)$, в (19), получаем

$$c_1(T_1 - \theta) + c_2(T_2 - \theta) + {}^1/_2 c_1'(T_1 - \theta)^2 + {}^1/_2 c_2'(T_2 - \theta)^2 = 0.$$

Пользуясь этим уравнением, можно выразить $T_2 - \theta$ через $T_1 - \theta$, а затем вычесть $T_1 - \theta$ из $T_2 - \theta$. Таким путем можно получить

$$\begin{aligned} T_1 &= \theta + \frac{c_2}{c_1 + c_2}(T_1 - T_2) - \frac{c_1'c_2^2 + c_2'c_1^2}{2(c_1 + c_2)^3}(T_1 - T_2)^2 + \ldots, \\ T_2 &= \theta - \frac{c_1}{c_1 + c_2}(T_1 - T_2) - \frac{c_1'c_2^2 + c_2'c_1^2}{2(c_1 + c_2)^3}(T_1 - T_2)^2 + \cdots \end{aligned} \tag{13.20}$$

Подставляя (20) в (17) и учитывая связь притока теплоты с $\dot{U}_1$, находим

$$\dot{U}_1 = -\lambda(T_1 - T_2) - \mu(T_1 - T_2)^2. \tag{13.21}$$

Здесь

$$\lambda = f(\theta,\ \theta),\ \mu = \left[\frac{\partial f}{\partial T_1}(\theta,\ \theta)\,c_2 - \frac{\partial f}{\partial T_2}(\theta,\ \theta)\,c_1\right](c_1 + c_2)^{-1}. \tag{13.22}$$

Далее, подставляя (20) в (18) и производя разложение обратных температур в ряд по отклонениям $\tau_1 = T_1 - \theta$, $\tau_2 = T_2 - \theta$, будем иметь

$$X = \frac{T_1 - T_2}{\theta^2} + \frac{c_1 - c_2}{c_1 + c_2} \cdot \frac{(T_1 - T_2)^2}{\theta^3}. \tag{13.23}$$

Уравнение (23) нетрудно итерациями разрешить относительно $T_1 - T_2$. Это дает

$$T_1 - T_2 = \theta^2 X - \frac{c_1 - c_2}{c_1 + c_2} \theta^3 X^2.$$

Подставляя это равенство в (21), получаем релаксационное уравнение в приведенной форме

$$\dot{U}_1 = -\lambda\theta^2 X + \lambda \frac{c_1 - c_2}{c_1 + c_2} \theta^3 X^2 - \mu\theta^4 X^2. \tag{13.24}$$

Оно является конкретизацией уравнения $\dot{A}_\alpha = \lambda_\alpha(X)$. Учитывая (24), находим для данного случая производные (10.26):

$$L_{1,1} = -\lambda\theta^2, \quad L_{1,11} = 2\lambda \frac{c_1 - c_2}{c_1 + c_2} \theta^3 - 2\mu\theta^4.$$

Используя эти равенства, по формулам (10.27) получаем

$$L_{11} = 2k\lambda\theta^2, \quad L_{111} = 0, \quad L_{11,1} = -2k\left(\frac{c_1 - c_2}{c_1 + c_2}\lambda\theta^3 - \mu\theta^4\right). \tag{13.25}$$

Теперь, используя формулы

$$\begin{gathered} K_{\alpha\beta}(B) = L_{\alpha\beta} + L_{\alpha\beta,\gamma}X_\gamma(B), \quad K_{\alpha\beta\gamma}(B) = L_{\alpha\beta\gamma}, \\ K_\alpha(B) = L_{\alpha,\beta}X_\beta(B) + {}^1/{}_2\, L_{\alpha,\beta\gamma}\left[X_\beta(B)\, X_\gamma(B) - k\frac{\partial X_\beta}{\partial B_\gamma}\right] \end{gathered} \tag{13.26}$$

модифицированного варианта, аналогичные (11.25), (11.26), (11.29), можно найти коэффициенты уравнения Фоккера—Планка:

$$\dot{w}(U_1) = -\frac{\partial}{\partial U_1}\left[K_1(U_1)\, w(U_1)\right] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial U_1}\left[K_{11}(U_1)\, w(U_1)\right],$$

на порядок более точные, чем коэффициенты

$$K_1(U) = -\lambda(T_1 - T_2) = -\lambda\frac{c_1 + c_2}{c_1 c_2}\left(U_1 - U_1^0\right), \quad K_{11} = 2k\lambda\theta^2$$

линейного приближения. В нашем случае равенства (26) принимают вид

$$\begin{gathered} K_{11}(U_1) = L_{11} + L_{111,1}X_1, \quad K_{111} = L_{111}, \\ K_1(U_1) = L_{1,1}X_1 + {}^1/{}_2 L_{1,11}\left(X_1^2 - \partial X_1/\partial U_1\right), \end{gathered} \tag{13.27}$$

куда следует подставить (25). В (27) X_1 следует выразить через U_1, используя (23), (20) и равенство

$$U_1 - U_1^0 = \int\limits_\theta^{T_1} c_1(T)\, dT = c_1(T_1 - \theta) + {}^1/{}_2 c_1'(T_1 - \theta)^2. \tag{13.28}$$

Вместо $w(U_1)$ можно также рассматривать распределение по температуре $w(T_1)$.

Уточненное уравнение Фоккера—Планка позволяет определить негауссовы характеристики флуктуационно-диссипационного процесса теплообмена. Отметим, что этот процесс будет слабо негауссовым, если $c_1 \neq c_2$, даже в том случае, когда уравнение теплообмена линейно, т. е. когда в (21) $\mu = 0$.

4. Рассмотрение химической реакции в линейно-квадратичном приближении. Пусть, например, имеется реакция

$$N_2 + 3H_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2NH_3.$$

Обозначим через c_1, c_2, c_3 молярные концентрации газов N_2, H_2, NH_3, а также $C_i = Vc_i$ и введем параметр ξ полноты реакции. Конкретизируя для рассматриваемого случая формулу (8.33), найдем

$$dC_1 = -d\xi, \quad dC_2 = -3d\xi, \quad dC_3 = 2d\xi. \tag{13.29}$$

Уравнение (8.44) в данном случае имеет вид

$$\dot{\xi} = Vk_1c_1c_2^3 - Vk_{-1}c_3^2. \tag{13.30}$$

С параметром полноты реакции ξ сопряжен параметр — сродство

$$\mathscr{A} = 2\zeta_3 + 2RT \ln c_3 - \zeta_1 - RT \ln c_1 - 3\zeta_2 - 3RT \ln c_2 \tag{13.31}$$

(см. (8.38)). В равновесной точке выражение (31) исчезает (см. (8.42)). Обозначая равновесные концентрации через c_i^0, (31) можно записать в виде

$$\mathscr{A} = 2RT\left(\ln c_3 - \ln c_3^0\right) - RT\left(\ln c_1 - \ln c_1^0\right) - 3RT\left(\ln c_2 - \ln c_2^0\right). \tag{13.32}$$

Разложим выражение (32) в ряд по $c_i - c_i^0$ и ограничимся линейными и квадратичными членами. Это дает

$$\mathscr{A} = 2RT\left[\frac{c_3 - c_3^0}{c_3^0} - \left(\frac{c_3 - c_3^0}{c_3^0}\right)^2\right] - RT\left[\frac{c_1 - c_1^0}{c_1^0} - \left(\frac{c_1 - c_1^0}{c_1^0}\right)^2\right] - \\ - 3RT\left[\frac{c_2 - c_2^0}{c_2^0} - \left(\frac{c_2 - c_2^0}{c_2^0}\right)^2\right]. \tag{13.33}$$

Интегрируя (29) и полагая, что в равновесном состоянии параметр ξ равен нулю, получаем

$$C_1 - C_1^0 = -\xi, \quad C_2 - C_2^0 = -3\xi, \quad C_3 - C_3^0 = 2\xi. \tag{13.34}$$

Подставляя эти равенства в (33), где c_i, c_i^0 следует заменить на C_i, C_i^0, находим

$$\mathscr{A} = RT\left(\alpha\xi + \gamma\xi^2\right), \tag{13.35}$$

где

$$\alpha = 1/C_1^0 + 9/C_2^0 + 4/C_3^0, \quad \gamma = (C_1^0)^{-2} + 27(C_2^0)^{-2} - 8(C_3^0)^{-2}.$$

Разрешая равенство (35) итерациями относительно ξ, будем иметь

$$\xi = \alpha^{-1}(\mathscr{A}/RT) - \alpha^{-3}\gamma(\mathscr{A}/RT)^2. \tag{13.36}$$

Используя (32) и равенство

$$k_1 c_1^0 (c_2^0)^3 = k_{-1} (c_3^0)^2,$$

уравнение (30) можно записать в таком виде:

$$\dot{\xi} = Vk_1' (c_3/c_3^0)^2 [\exp(-\mathscr{A}/RT) - 1], \tag{13.37}$$

где $k_1' = k_1 c_1^0 (c_2^0)^3$.

Чтобы получить из (37) полностью приведенное уравнение, остается выразить

$$c_3/c_3^0 = 1 + (C_3 - C_3^0)/C_3^0 \tag{13.38}$$

через $\mathscr{A}$, используя (34) и (36). В линейно-квадратичном приближении в (38) достаточно учесть лишь постоянный и линейный по $\mathscr{A}$ член. Разлагая в ряд по $\mathscr{A}$ также и экспоненту, получаем приведенное уравнение

$$\dot{\xi} = Vk_1' \left(1 + \frac{4}{\alpha C_3^0} \frac{\mathscr{A}}{RT}\right) \left(-\frac{\mathscr{A}}{RT} + \frac{\mathscr{A}^2}{2(RT)^2}\right) + \cdots =$$

$$= Vk_1' \left[-\frac{\mathscr{A}}{RT} + \left(\frac{1}{2} - \frac{4}{\alpha C_3^0}\right) \left(\frac{\mathscr{A}}{RT}\right)^2\right] + \cdots \tag{13.39}$$

Это уравнение служит конкретизацией уравнения (11.5).

Вследствие (39) для данного случая находим коэффициенты

$$l_{1,1} = -Vk_1' (RT)^{-1}, \quad l_{1,11} = Vk_1' (1 - 8/\alpha C_3^0) (RT)^{-2}.$$

По формулам (11.25), (11.26), учитывая, что в данном случае $\varepsilon_1 = 1$, находим

$$K_{11}(\xi) = \frac{Vk_1'}{N_A} \left[2 - \left(1 - \frac{8}{\alpha C_3^0}\right) (RT)^{-1} \mathscr{A}\right], \quad K_{111}(\xi) = 0. \tag{13.40}$$

Здесь в качестве $\mathscr{A}(\xi)$ достаточно положить $\mathscr{A} = RT\alpha\xi$, т. е. взять линейный член выражения (35).

Далее, используя формулу (11.29), находим

$$K_1(\xi) = Vk_1' \left[-\alpha\xi - \gamma\xi^2 + \left(\frac{1}{2} - \frac{4}{\alpha C_3^0}\right) \left(\alpha^2\xi^2 - \frac{\alpha}{N_A}\right)\right]. \tag{13.41}$$

Тем самым найдены коэффициенты $K_1(\xi)$, $K_{11}(\xi)$ уравнения Фоккера—Планка

$$\dot{w}(\xi) = -\frac{\partial}{\partial\xi} (K_1(\xi) w) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial\xi^2} (K_2(\xi) w),$$

на порядок более точные, чем коэффициенты

$$K_1(\xi) = -Vk_1'\alpha\xi, \quad K_{11}(\xi) = 2VN_A^{-1}k_1'$$

линейного приближения. Уточненное уравнение Фоккера—Планка с найденными коэффициентами (40), (41) позволяет, в частности, определить негауссовы характеристики флуктуационно-диссипационного процесса.

Коэффициентные функции (40), (41) и уравнение Фоккера — Планка можно получить также, не используя ФДС, из кинетического уравнения (master equation) (8.26) (или (8.45)), дающего полное описание химических реакций в модели идеального газа. Если, однако, химические реакции протекают при больших концентрациях реагентов (например, в сильных растворах), то модель идеального газа является неприменимой. При этом кинетическое уравнение (8.26) (или (8.45)) несправедливо, так как нельзя считать, что реакции идут элементарными статистически независимыми скачками посредством некоррелированного появления единичных молекул; в случае сильных концентраций несправедливо также и уравнение (8.4) (или (8.44) и (30)). В этом случае феноменологические уравнения реакций $\dot{\xi}_i = f_i(c_1, c_2, \ldots)$ можно получить или экспериментально или на основе более совершенной теории, а по ним, путем использования марковских ФДС, можно построить кинетическое уравнение, скажем, в том же приближении по нелинейностям, что и полученное выше.

5. Линейно-кубический случай. Пример с емкостью. Вернемся к цепи, изображенной на рис. 12.2 и рассмотренной в п. 1, но предположим, что нелинейное сопротивление имеет теперь симметричную линейно-кубическую характеристику

$$I = f(V) = SV + {}^1/_6\lambda V^3. \tag{13.42}$$

Подстановка (42) в уравнение (12.34) приводит к уравнению

$$\dot{Q} = -\frac{S}{C}Q - \frac{\lambda}{6C^3}Q^3. \tag{13.42a}$$

Отсюда, учитывая (3), получаем уравнение в приведенной форме

$$\dot{Q} = -Sx - {}^1/_6\lambda x^3 \equiv \varkappa_1(x).$$

Это уравнение является частным случаем уравнения (11.5) при функциях $\varkappa_\alpha(x)$, заданных в виде (11.31). Следовательно, имеем

$$l_{1,1} = -S, \quad l_{1,11} = 0, \quad l_{1,111} = -\lambda.$$

Используя формулы (10.24), (10.25) и (11.33) при $\varepsilon_1 = 1$, отсюда получаем

$$K_{1111}(Q) = 2(kT)^3(4\lambda + 3c_1),$$

$$K_{111}(Q) = -(kT)^2(4\lambda + 3c_1)Q/C.$$

Здесь $c_1 = c_{11,11}$ — единственный диссипационно-неопределяемый параметр для данного примера.

Далее, используя (10.23), (11.34), (11.35), находим

$$K_{11}(Q) = 2kTS + {}^1/_2 kT(2\lambda + c_1)(Q/C)^2 - {}^1/_2(kT)^2(2\lambda + c_1)/C,$$

$$K_1(Q) = -\frac{S}{C}Q - \frac{\lambda Q^3}{6C^3} + \frac{kT\lambda Q}{2C^2}.$$

Итак, кинетическое уравнение для плотности распределения заряда имеет вид

$$\dot{w}(Q) = L_1 w + \frac{\partial}{\partial Q}\left[\left(\frac{\lambda Q^3}{6C^3} - \frac{kT\lambda Q}{2C^2}\right) w\right] + \frac{kTc_2}{4}\frac{\partial^2}{\partial Q^2}\left[\left(\frac{Q^2}{C^2} - \frac{kT}{C}\right) w\right] + \\ + \frac{(kT)^2}{6C}\frac{\partial^3}{\partial Q^3}\left[(3c_2 - 2\lambda) Q w\right] + \frac{(kT)^3}{12}(3c_2 - 2\lambda)\frac{\partial^4 w}{\partial Q^4}, \qquad (13.43)$$

где $c_2 = c_1 + 2\lambda$, $L_1 = \frac{S}{C}\frac{\partial}{\partial Q} Q + kTS\frac{\partial^2}{\partial Q^2}$ — оператор линейного приближения.

Решение уравнения (43) облегчается благодаря тому обстоятельству, что параметры λ и c_2 можно считать относительно малыми. Точнее говоря, выполняются неравенства

$$\frac{\lambda \langle Q^2 \rangle}{C^2 S} = \frac{kT\lambda}{CS} \ll 1, \quad \frac{kTc_2}{SC} \ll 1. \qquad (13.44)$$

Хотя параметр c_2 является диссипационно-неопределяемым, выполнимость второго соотношения (44) не вызывает сомнений.

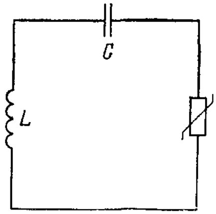

Рис. 13.2

6. Колебательный контур. Рассмотрим случай, когда имеется два внутренних параметра или, иначе говоря, феноменологическое уравнение является уравнением второго порядка. Пусть задан колебательный контур (рис. 13.2) с нелинейным резистором, имеющим симметричную характеристику (42).

Суммируя напряжения на различных элементах контура, получаем уравнение

$$L\ddot{Q} + g(\dot{Q}) + Q/C = 0, \qquad (13.45)$$

где Q — заряд на емкости, $V = g(I)$ — зависимость, обратная зависимости (42). Разрешая (42) относительно V,

$$g(I) = RI + {}^1/_6 \gamma I^3 + \ldots,$$

где $R = S^{-1}$, $\gamma = -R^4\lambda$. В качестве внутренних параметров B_1 и B_2 возьмем Q и $p = L\dot{Q}$. Сопряженные с ними силы таковы:

$$x_1 = Q/C, \quad x_2 = p/L.$$

Из (45) нетрудно получить приведенные уравнения

$$\dot{Q} = x_2 \equiv \varkappa_1(x), \quad \dot{p} = -x_1 - Rx_2 - {}^1/_6\gamma x_2^3 \equiv \varkappa_2(x). \qquad (13.46)$$

Отсюда получаем коэффициенты (10.5):

$$l_{1,2} = 1, \quad l_{2,1} = -1, \quad l_{2,2} = -R, \quad l_{2,222} = -\gamma. \qquad (13.47)$$

Прочие коэффициенты равны нулю.

Чтобы определить для нашего случая коэффициенты $K_\alpha(B)$, $K_{\alpha\beta}(B)$, $K_{\alpha\beta\gamma}(B)$, $K_{\alpha\beta\gamma\delta}$ кинетического уравнения, требуется задать еще диссипационно-неопределяемую матрицу $c_{\alpha\beta,\gamma\delta}$. В общем случае для двухкомпонентного уравнения в этой матрице имеется шесть независимых элементов (как указывалось в конце п. 10.2, число независимых элементов уменьшается благодаря равенству (10.22)). Однако в нашем примере имеется лишь один диссипативный элемент (нелинейное сопротивление), и поэтому число независимых диссипационно-неопределяемых параметров может быть уменьшено до единицы. Это дополнительное уменьшение числа параметров обусловлено просто принципом причинности. Поскольку нелинейное сопротивление учитывается лишь во втором уравнении системы (46), можно положить все элементы матрицы $c_{\alpha\beta,\gamma\delta}$, кроме $c_{22,22} \equiv \equiv c_2$, равными нулю. Тогда по формулам (10.23)—(10.25) при учете (47) будем иметь

$$l_{22,22} = kT\,(c_2 + 2\gamma), \quad l_{222,2} = -(kT)^2\,(2\gamma + 3c_2),$$
$$l_{2222} = 2\,(kT)^3\,(4\gamma + 3c_2). \qquad (13.48)$$

Здесь учтено, что $\varepsilon_2 = -1$, поскольку параметр p нечетен по времени.

Прочие элементы матриц $l_{\varkappa\beta,\gamma\delta}$, $l_{\alpha\beta\gamma,\delta}$, $l_{\alpha\beta\gamma\delta}$ равны нулю. Поскольку в (46) нет квадратичных членов, все трехиндексные коэффициенты $l_{\dots}$ равны в данном примере нулю. Двухиндексную матрицу $l_{\alpha\beta}$ нетрудно найти при помощи (10.10):

$$l_{22} = 2kTR;$$

прочие $l_{\alpha\beta}$ равны нулю.

Используя (11.33) и (48), находим

$$K_{2222} = 2\,(kT)^3\,(4\gamma + 3c_2),$$
$$K_{222}\,(p) = -(kT)^2\,(2\gamma + 3c_2)\,p/L. \qquad (13.49)$$

Прочие $K_{\alpha\beta\gamma\delta}$ и $K_{\alpha\beta\gamma}$ равны нулю.

Далее по формулам (11.34), (11.35) получаем

$$K_{22}\,(p) = 2kTR + {}^1\!/_2 kT\,(c_2 + 2\gamma)\,(p/L)^2 - {}^1\!/_2\,(kT)^2\,(c_2 + 2\gamma)\,L^{-1},$$
$$K_{12} = K_{11} = 0, \qquad (13.50)$$
$$K_2\,(Q,\ p) = -\frac{Q}{C} - R\frac{p}{L} - \frac{\gamma}{6}\left(\frac{p}{L}\right)^3 + \frac{kT\gamma}{2L^2}\,p,$$
$$K_1\,(Q,\ p) = p/L.$$

Если, используя полученные коэффициенты (49), (50), записать кинетическое уравнение

$$\dot{w}\,(Q,\ p) = L_1 w + L_2 w$$

(где L_1 — оператор линейного приближения), то обусловленное кубической нелинейностью выражение

$$L_2 w = \frac{\gamma}{6L^3}\frac{\partial}{\partial p}\left[(p^3 - 3kTLp)\,w\right] +$$
$$+ kT\,\frac{c_2 + 2\gamma}{4L^2}\,\frac{\partial^2}{\partial p^2}\left[(p^2 - kTL)\,w\right] + \frac{(kT)^2}{6L}\,(4\gamma + 3c_2)\,\frac{\partial^3\,(pw)}{\partial p^3} +$$
$$+ \frac{(kT)^3}{12}\,(4\gamma + 3c_2)\,\frac{\partial^4 w}{\partial p^4}$$

будет напоминать соответствующее выражение в (43). Это естественно, поскольку в обоих рассмотренных примерах бралось одно и то же нелинейное сопротивление. Разница лишь в том, что в предыдущем примере оно оказывало влияние на уравнение для четной по времени переменной, а теперь — на уравнение для нечетной переменной.

7. Учет нелинейного трения при движении шарового тела в однородной изотропной среде. Наряду с линейным жидким трением будем учитывать нелинейную — кубическую — часть силы трения. В изотропной среде формула для векторной силы трения имеет вид

$$\boldsymbol{f}_{\text{тр}}(\boldsymbol{v}) = \gamma\boldsymbol{v} + \lambda v^2\boldsymbol{v}. \tag{13.51}$$

Квадратичные по скорости члены исчезают в силу условия изотропности. Учитывая (51), найдем векторное феноменологическое уравнение движения

$$m\dot{\boldsymbol{v}} = -\gamma\boldsymbol{v} - \lambda v^2\boldsymbol{v}. \tag{13.52}$$

В качестве B_1, B_2, B_3 возьмем компоненты вектора импульса $\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v}$. Тогда из (52) будем иметь приведенное уравнение

$$\dot{p}_\alpha = -\gamma v_\alpha - \lambda v^2 v_\alpha \equiv \varkappa_\alpha(\boldsymbol{v}), \tag{13.53}$$

поскольку $v_\alpha = x_\alpha$ являются силами, сопряженными с p_α.

Дифференцируя (по формуле (10.5)) правую часть (53), находим

$$l_{\alpha,\beta} = -\gamma\delta_{\alpha\beta}, \quad l_{\alpha,\beta\gamma\sigma} = -2\lambda(\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\sigma} + \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\sigma} + \delta_{\alpha\sigma}\delta_{\beta\gamma}). \tag{13.54}$$

Подставляя (54) в (10.10) и (10.23), а также используя формулу

$$\varkappa_{\alpha\beta}(\boldsymbol{v}) = l_{\alpha\beta} + {}^1/_2 l_{\alpha\beta,\gamma\sigma}v_\gamma v_\sigma,$$

получаем

$$\varkappa_{\alpha\beta}(\boldsymbol{v}) = 2kT\gamma\delta_{\alpha\beta} + 2kT\lambda(v^2\delta_{\alpha\beta} + 2v_\alpha v_\beta) + {}+ {}^1/_2 kT c_{\alpha\beta,\gamma\sigma}v_\gamma v_\sigma. \tag{13.55}$$

В изотропном случае тензор $c_{\alpha\beta,\gamma\sigma}v_\gamma v_\sigma$ должен выражаться только через $\delta_{\rho\sigma}$ и вектор v_ρ. Перебирая все возможные тензорные комбинации из $\delta_{\rho\sigma}$ и v_ρ (их только две), получаем

$${}^1/_2 c_{\alpha\beta,\gamma\sigma}v_\gamma v_\sigma = c_{\parallel}v_\alpha v_\beta + c_{\perp}(v^2\delta_{\alpha\beta} - v_\alpha v_\beta). \tag{13.56}$$

Входящие сюда постоянные $c_\parallel$ и $c_\perp$ есть независимые диссипационно-неопределяемые параметры. Мы видим, что их только два. Физически ясно, что движение тела в первую очередь изменяет те компоненты действующих на тело флуктуационных сил, которые параллельны скорости движения. Поэтому в (56) основной вклад дает параметр $c_\parallel$. Поперечный параметр $c_\perp$ должен быть значительно меньше, чем $c_\parallel$, или даже равен нулю.

Выражению (56) соответствует диссипационно-неопределяемая матрица

$$c_{\alpha\beta,\gamma\sigma} = (c_\parallel - c_\perp)(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\sigma} + \delta_{\alpha\sigma}\delta_{\beta\gamma}) + 2c_\perp\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\sigma}. \tag{13.57}$$

Нетрудно проверить, что эта матрица удовлетворяет соотношению (10.22). Вследствие (56) формула (55) принимает вид

$$\varkappa_{\alpha\beta}(\boldsymbol{v}) = 2kT\gamma\delta_{\alpha\beta} + kT(2\lambda + c_{\perp})v^2\delta_{\alpha\beta} + kT(4\lambda + c_{\parallel} - c_{\perp})v_\alpha v_\beta. \tag{13.58}$$

Принимая во внимание (54) и вид матрицы $l_{\alpha\beta,\gamma\sigma}$, соответствующей равенству (58), по формулам (11.34) и (11.35) находим

$$\begin{gathered} K_{\alpha\beta}(\boldsymbol{p}) = [2kT\gamma + kTm^{-2}(2\lambda + c_{\perp})(p^2 - 3kTm)]\,\delta_{\alpha\beta} + \\ + kTm^{-2}(4\lambda + c_{\parallel} - c_{\perp})(p_\alpha p_\beta - kTm\delta_{\alpha\beta}) \\ K_\alpha(\boldsymbol{p}) = -\gamma m^{-1}p_\alpha - \lambda m^{-3}(p^2 - 5kTm)\,p_\alpha. \end{gathered} \tag{13.59}$$

Далее, учитывая (54), (57), по формулам (10.24), (10.25), а затем по формулам (11.33) получаем

$$\begin{gathered} K_{\alpha\beta\gamma\sigma} = 4(kT)^3(4\lambda + c_{\parallel})(\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\sigma} + \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\sigma} + \delta_{\alpha\sigma}\delta_{\beta\gamma}), \\ K_{\alpha\beta\gamma}(\boldsymbol{p}) = -2(kT)^2m^{-1}(4\lambda + c_{\parallel})(p_\alpha\delta_{\beta\gamma} + p_\beta\delta_{\alpha\gamma} + p_\gamma\delta_{\alpha\beta}). \end{gathered} \tag{13.60}$$

Используем найденные коэффициенты (59), (60), чтобы записать соответствующее данному примеру кинетическое уравнение:

$$\begin{gathered} \dot{w}(\boldsymbol{p}) = L_1 w + \lambda m^{-3}\frac{\partial}{\partial p_\alpha}[(p^2 - 5kTm)\,p_\alpha w] + \\ + 2^{-1}m^{-2}kT\Delta_p\{(c'(p^2 - 3kTm) - c''kTm]\,w\} + \\ + 2^{-1}m^{-2}kTc''\frac{\partial^2}{\partial p_\alpha \partial p_\beta}(p_\alpha p_\beta w) + \\ + m^{-1}(kT)^2(4\lambda + c_{\parallel})\,\Delta_p\frac{\partial}{\partial p_\alpha}(p_\alpha w) + 2^{-1}(kT)^3(4\lambda + c_{\parallel})\,\Delta_p^2 w. \end{gathered} \tag{13.61}$$

Здесь

$$c' = 2\lambda + c_{\perp}, \quad c'' = 4\lambda + c_{\parallel} - c_{\perp}, \quad \Delta_p = \sum_\alpha \partial^2/\partial p_\alpha^2,$$

$$L_1 w = m^{-1}\gamma\frac{\partial}{\partial p_\alpha}(p_\alpha w) + kT\gamma\Delta_p w.$$

Нужно отметить, что обусловленная диссипативной нелинейностью часть кинетического оператора, которая выписана в (61), останется такой же, если рассматриваемое тело движется во внешнем механическом потенциале $\Pi(\boldsymbol{r})$ (даже если сила $f(\boldsymbol{r}) = -\operatorname{grad}\Pi(\boldsymbol{r})$ нелинейно зависит от $\boldsymbol{r}$). При этом оператор линейного приближения, конечно, изменится и будет иметь вид

$$L_1 = -(p_\alpha/m_\alpha)\,\partial/\partial r_\alpha + (\partial/\partial p_\alpha)\,[\partial\Pi(\boldsymbol{r})/\partial r_\alpha + (\gamma/m)\,p_\alpha] + kT\gamma\Delta_p.$$

При этом w является функцией от $\boldsymbol{p}$ и $\boldsymbol{r}$. Несмотря на то, что процесс описывается шестью переменными, по-прежнему будет только два диссипационно-неопределяемых параметра.

8. Нелинейная электрическая проводимость в изотропной среде. Рассмотрим теперь случай континуального числа переменных, а именно, возьмем электромагнитные поля, удовлетворяющие уравнениям Максвелла (12.53). Пусть выполнено условие изотропности и пусть

$$B_k = \mu H_k, \quad D_k = \varepsilon_1 E_k + \varepsilon_3 E^2 E_k,$$

т. е. допускается кубическая нелинейность.

Допуская также нелинейную проводимость, в изотропном случае вместо (12.54) будем иметь

$$j_k = \sigma E_k + \lambda E^2 E_k.$$

Подставляя это равенство в (12.53), получаем

$$\dot{\boldsymbol{D}} = \operatorname{rot} \boldsymbol{H} - \sigma \boldsymbol{E} - \lambda E^2 \boldsymbol{E} \equiv \varkappa(\boldsymbol{H},\ \boldsymbol{E}), \quad \dot{\boldsymbol{B}} = -\operatorname{rot} \boldsymbol{E} \equiv \varkappa'(\boldsymbol{H},\ \boldsymbol{E}), \tag{13.62}$$

Эти уравнения являются приведенными, поскольку, как отмечалось в п. 12.7, силами, сопряженными с D_k и B_k, являются переменные E_k и H_k соответственно. Уравнения (62) являются частным случаем уравнений (11.5).

Двухиндексные коэффициенты $l_{\alpha,\beta}$, соответствующие линейным членам в правой части уравнений (62), были найдены в п. 12.7. Учитывая нелинейные члены в первом уравнении (62), найдем четырехиндексные коэффициенты

$$l_{j,klm}(\boldsymbol{r}_1;\ \boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{r}_3,\ \boldsymbol{r}_4) = -2\lambda I_{jklm}\delta(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{r}_3,\ \boldsymbol{r}_4),$$
$$j,\ k,\ l,\ m = 1,\ 2,\ 3, \tag{13.63}$$

где

$$I_{jklm} = \delta_{jk}\delta_{lm} + \delta_{jl}\delta_{km} + \delta_{jm}\delta_{kl},$$
$$\delta(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{r}_3,\ \boldsymbol{r}_4) = \delta(\boldsymbol{r}_{12})\,\delta(\boldsymbol{r}_{23})\,\delta(\boldsymbol{r}_{34}).$$

Прочие $l_{j,klm}$ равны нулю. Как видим, есть аналогия равенства (63) со вторым равенством (54). Используя условие изотропности, диссипационно-неопределяемую матрицу берем в виде

$$c_{jk,lm}(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2;\ \boldsymbol{r}_3,\ \boldsymbol{r}_4) =$$
$$= 2(c_1\delta_{jk}\delta_{lm} + c_2 I_{jklm})\,\delta(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{r}_3,\ \boldsymbol{r}_4), \tag{13.64}$$

$j, k, l, m = 1, 2, 3$. При прочих индексах $c_{jk,lm} = 0$. Здесь множитель $\delta(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_4)$ поставлен по аналогии с (63). Мы используем «принцип продолжения»: диссипационно-неопределяемая матрица общими свойствами должна копировать матрицу $l_{\alpha,\beta\gamma\delta}$.

Учитывая (63), (64), по формулам (10.23)—(10.25), (11.33), (11.34) получаем

$$K_{jklm}(\boldsymbol{r}_1,\ \ldots,\ \boldsymbol{r}_4) = 4(kT)^3(4\lambda + 3c_2 + c_1)\,I_{jklm}\delta(r_1,\ r_2,\ r_3,\ r_4),$$
$$K_{jkl}(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{r}_3,\ \boldsymbol{E}) =$$
$$= -2(kT)^2(4\lambda + 3c_2 + c_1)(E_j\delta_{kl} + E_k\delta_{jl} + E_l\delta_{jk})\,\delta(r_1,\ r_2,\ r_3), \tag{13.65}$$
$$K_{jk}(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{E}) =$$
$$= kT\,[2\sigma\delta_{jk} + (2\lambda + c_1 + c_2)E^2\delta_{jk} + 2(2\lambda + c_2)E_jE_k]\,\delta(r_{12}),$$

$j,\ k,\ l,\ m = 1,\ 2,\ 3$. **Малые члены, относительная величина которых имеет порядок kT, здесь не учитываются.**

Таким образом, определены коэффициенты континуального кинетического уравнения. Существенно, что формулы (62) и (65) имеют один и тот же вид и при линейной зависимости $\boldsymbol{D}$ и $\boldsymbol{B}$ от $\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{H}$ соответственно, и при нелинейной. Конечно, вид коэффициентов кинетического уравнения как функционалов от $\boldsymbol{D}$ и $\boldsymbol{B}$ при этом оказывается различным.

Итак, несмотря на континуальный характер переменных, в изотропном случае (при предположенном ранее отсутствии пространственной дисперсии) имеется только два диссипационно-неопределяемых параметра.

В этом параграфе были получены различные конкретные кинетические уравнения, соответствующие учету нелинейной диссипации. Решая эти уравнения, можно найти различные равновесные или неравновесные корреляторы для флуктуационно-диссипационного процесса, в том числе его негауссовы характеристики. Нужно отметить, что решение этих уравнений облегчается относительной малостью членов, входящих в обусловленную нелинейностью часть кинетического оператора. Поэтому в процессе решения можно применять те или иные разновидности метода малого параметра.

§ 14. Н-теоремы неравновесной термодинамики

1. Теоремы линейной теории. Возьмем третью формулировку второго закона термодинамики (п. 2.3), согласно которой справедливо неравенство $dF(a)/dt \leqslant 0$. Для сложной теплоизолированной системы следует брать неравенство $dS/dt \geqslant 0$. Если использовать условную энергию или условную энтропию, то второй закон термодинамики можно выразить равенствами (2.71) и (2.72). Для конкретности будем рассматривать энергетический вариант. Используя равенство (5.30), которое аналогично (2.68), имеем

$$\frac{dF(A)}{dt} = \frac{\partial F(A)}{\partial A_\alpha}\frac{dA_\alpha}{dt} = x_\alpha \dot{A}_\alpha. \tag{14.1}$$

В линейном приближении следует воспользоваться формулой $\dot{A}_\alpha = l_{\alpha,\beta}x_\beta$, вытекающей из (11.5) и (11.20), благодаря чему производная (1) записывается в виде

$$\dot{F}(A) = l_{\alpha,\beta}x_\alpha x_\beta. \tag{14.2}$$

Отсюда находим

$$\dot{F}(A) = {}^1/_2\,(l_{\alpha,\beta} + l_{\beta,\alpha})\,x_\alpha x_\beta.$$

Учитывая (10.10), получим

$$\dot{F}(A) = -(2kT)^{-1}\,l_{\alpha\beta}x_\alpha x_\beta = -(2kT)^{-1}\varkappa_{\alpha\beta}(0)\,x_\alpha x_\beta \tag{14.3}$$

(см. п. 10.5). Принимая во внимание (5.55), последнему равенству можно придать вид

$$\dot{F}(A) = -(2kT)^{-1} \lim_{\tau \to 0} [\tau^{-1} \langle \Delta B_\alpha \Delta B_\beta \rangle_0 x_\alpha x_\beta] =$$

$$= -(2kT)^{-1} \lim_{\tau \to 0} [\tau^{-1} \langle (x_\alpha \Delta B_\alpha)^2 \rangle_0], \quad (14.4)$$

где $\langle \Delta B_\alpha \Delta B_\beta \rangle_0 = \langle \Delta B_\alpha \Delta B_\beta \rangle_x$ при $x = 0$.

В правой части (4) стоит заведомо неположительная величина, что доказывает неравенство $\dot{F}(A) \leqslant 0$. Нужно отметить, что в нетривиальных случаях, когда $\langle (x_\alpha \Delta B_\alpha)^2 \rangle_0 \neq 0$, это неравенство, как видно из (4), справедливо со знаком $<$. Аналогично доказывается неравенство $\dot{S} \geqslant 0$.

К доказанной Н-теореме линейной теории близка следующая теорема Пригожина. Рассмотрим ее в энергетическом варианте, хотя первоначально она доказывалась в энтропийном варианте.

Теорема. Если рассматриваемые внутренние параметры A_α имеют одинаковую временную четность, то производство свободной энергии

$$P = \dot{F}$$

в рамках линейной теории не убывает: $\dot{P} \geqslant 0$. В энтропийном варианте $P = -\dot{S}$.

Доказательство. Дифференцируя (2) по времени и учитывая (5.30), имеем

$$\dot{P} = \frac{d}{dt} l_{\alpha,\beta} \frac{\partial F}{\partial A_\alpha} \frac{\partial F}{\partial A_\beta} = (l_{\alpha,\beta} + l_{\beta,\alpha}) \frac{\partial F}{\partial A_\alpha} \frac{\partial^2 F}{\partial A_\beta \, \partial A_\gamma} \dot{A}_\gamma. \quad (14.5)$$

Когда все параметры A_α имеют одинаковую четность, справедливо соотношение Онзагера (10.12). Поэтому (5) дает

$$\dot{P} = 2 \frac{\partial^2 F}{\partial A_\beta \, \partial A_\gamma} l_{\beta,\alpha} \frac{\partial F}{\partial A_\alpha} \dot{A}_\gamma.$$

Еще раз, учитывая равенство $\dot{A}_\gamma = l_{\gamma\delta} x_\delta$, находим

$$\dot{P} = 2 \frac{\partial^2 F(A)}{\partial A_\beta \, \partial A_\gamma} l_{\beta,\alpha} \frac{\partial F}{\partial A_\alpha} l_{\gamma,\delta} \frac{\partial F}{\partial A_\delta}. \quad (14.6)$$

В силу устойчивости равновесных значений $A = A_{\text{рав}}$ матрица $\partial^2 F(A)/\partial A_\beta \partial A_\gamma$ в равновесной точке $A_{\text{рав}}$ положительно определена. В линейном приближении вместо $\partial^2 F(A)/\partial A_\beta \partial A_\gamma$ можно взять $\partial^2 F(A_{\text{рав}})/\partial A_\beta \partial A_\gamma$ и, следовательно, она является положительно определенной. Но в силу положительной определенности имеем

$$\frac{\partial^2 F(A)}{\partial A_\beta \, \partial A_\gamma} u_\beta u_\gamma \geqslant 0$$

при любых u_β, в том числе и при $u_\beta = l_{\beta,\alpha} x_\alpha$. Следовательно, выражение в правой части (6) неотрицательно, что доказывает теорему.

В энтропийном варианте таким же способом можно доказать неравенство $\ddot{S} \leqslant 0$.

Заметим, что теорема Пригожина, менее общая, чем Н-теорема (так как требует одинаковой временной четности параметров), является в то же время более сильным утверждением, чем Н-теорема. В самом деле, покажем, что из нее следует Н-теорема. Если P в процессе релаксации к равновесному состоянию возрастает, то в равновесном состоянии P больше, чем в неравновесном:

$$P_{\text{рав}} \geqslant P. \tag{14.7}$$

Но в предельном, т. е. равновесном, состоянии параметры не меняются и производство свободной энергии равно нулю: $P_{\text{рав}} = 0$. Поэтому из (7) получаем неравенство $P \leqslant 0$, т. е. утверждение Н-теоремы.

2. Пример выполнения неравенства (2.72). Из огромного числа примеров рассмотрим только один, а именно — случай химической реакции, разобранный в п. 12.8. В качестве внутренних параметров A_α в данном примере выступают молярные плотности $c_1(\boldsymbol{r})$, $c_2(\boldsymbol{r})$, и формула (1) принимает вид

$$\dot{F} = \sum_{i=1}^{2} \int x_i(\boldsymbol{r})\, \dot{c}_i(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r}. \tag{14.8}$$

Подставляя сюда (12.61) при учете (12.62), получаем

$$\dot{F} = -\frac{k_1'}{RT} \int (x_1 - 2x_2)^2\, d\boldsymbol{r} + \frac{1}{RT} \int \left(D_1' x_1\, \Delta x_1 + D_2' x_2\, \Delta x_2\right) d\boldsymbol{r}.$$

Пользуясь формулой Грина

$$\int\limits_V [\psi\, \Delta\varphi + \operatorname{grad}\psi \operatorname{grad}\varphi]\, d\boldsymbol{r} = \int\limits_S \psi \operatorname{grad}_n \varphi\, dS,$$

найденное выражение можно привести к виду

$$\dot{F} = -\frac{k_1'}{RT} \left\{ \int (x_1 - 2x_2)^2\, d\boldsymbol{r} - \int \left[D_1' (\operatorname{grad} x_1)^2 + D_2' (\operatorname{grad} x_2)^2\right] d\boldsymbol{r} \right\}. \tag{14.9}$$

Поверхностный интеграл мы отбросили, поскольку предполагаем, что приток вещества в данную систему из окружающей среды отсутствует ($\operatorname{grad}_n x_1$ и $\operatorname{grad}_n x_2$ на границе равны нулю).

Постоянные k_1', D_1', D_2' заведомо неотрицательны, поэтому неравенство (2.72) для (9) выполняется. Если хотя бы одна из величин $k_1'(x_1 - 2x_2)$, $D_1' \operatorname{grad} x_1$, $D_2' \operatorname{grad} x_2$ не равна нулю, то это неравенство выполняется со знаком $<$.

Нетрудно также проверить для данного примера справедливость неравенства $\ddot{F} \geqslant 0$.

3. Н-теорема нелинейной теории. Сравнивая разложения (5.31) и (5.57), находим формулу связи изображений кинетических потенциалов $R(y, x)$ и $R_{\text{ф}}(y, x)$:

$$R(y, x) = y_\alpha \varkappa_\alpha(x) + R_{\text{ф}}(y, x). \tag{14.10}$$

Подставим (10) в равенство (5.28), вытекающее из стационарного кинетического уравнения (5.9). Это дает

$$x_\alpha \varkappa_\alpha(x) = -R_\text{ф}(x, x). \qquad (14.11)$$

Согласно (5.56) $R_\text{ф}$ неотрицательно. Поэтому из (11) имеем

$$x_\alpha \varkappa_\alpha(x) \leqslant 0. \qquad (14.12)$$

Но в силу (11.5) $\varkappa_\alpha(x)$ можно трактовать как $\dot{A}_\alpha$, и выражение в левой части (12) совпадает с производной (1). Следовательно, из (12) получаем неравенство $\dot{F} \leqslant 0$, которое требовалось доказать. Существенно, что производная $\dot{F}$, которую в силу (11), (5.57) и (5.55) можно записать в виде

$$\dot{F} = -kT \lim_{\tau\to 0} \tau^{-1} \langle \exp(\beta x\, \Delta B) - 1 - \beta x\, \Delta B \rangle_x,$$

строго отрицательна (в силу положительности функции $e^z - 1 - z$ при $z \neq 0$) всегда, за исключением тривиальных случаев, скажем, когда $\dot{A}_\alpha = 0$ или когда марковский процесс $B(t)$ является нефлуктуационным.

Пример. Рассмотрим тот же пример, что и в п. 2, но теперь в (8) подставим нелинейные уравнения (12.60). Снова пользуясь формулой Грина, получим более точное (по сравнению с (9)) равенство

$$\dot{F} = -RTk_1' \int f[(x_1 - 2x_2)/RT] \exp(2x_2/RT)\, d\boldsymbol{r} -$$
$$- (RT)^{-1} \int [D_1' \exp(x_1/RT)(\operatorname{grad} x_1)^2 +$$
$$+ D_2' \exp(x_2/RT)(\operatorname{grad} x_2)^2]\, d\boldsymbol{r}. \qquad (14.13)$$

Здесь

$$f(z) = z(e^z - 1). \qquad (14.14)$$

Поскольку функция (14) всюду неотрицательна, неравенство $\dot{F} \leqslant 0$ для выражения (13) выполняется.

4. Можно ли обобщить на нелинейный случай теорему Пригожина? Мы видели, что H-теорема линейной теории непосредственно обобщается на нелинейный случай. Этого нельзя сказать о теореме Пригожина, которую не удается распространить за рамки линейной теории.

Иногда, чтобы что-нибудь можно было доказать, в нелинейном случае вводят величину

$$\frac{d_x P}{dt} = \frac{d_x(x_\alpha J_\alpha)}{dt} \equiv J_\alpha \frac{dx_\alpha}{dt} \qquad (14.15)$$

(напомним, что $J_\alpha = \dot{A}_\alpha$).

Нетрудно показать, что эта величина всюду неотрицательна:

$$d_x P/dt \geqslant 0, \qquad (14.16)$$

если функция $F(A)$ всюду выпукла по своим переменным.

В самом деле, в силу (15) и (5.30) имеем

$$\frac{d_x P}{dt} = \dot{A}_\alpha \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial F(A)}{\partial A_\alpha}\right) = \frac{\partial^2 F(A)}{\partial A_\alpha \partial A_\beta} \dot{A}_\alpha \dot{A}_\beta. \qquad (14.17)$$

В силу оговоренной выше выпуклости функции $F(A)$ матрица $\partial^2 F(A)/\partial A_\alpha \partial A_\beta$ неотрицательно определена. Поэтому выражение в правой части (17) неотрицательно, что доказывает (16).

Нужно отметить, что неравенство (16) не имеет большого значения по следующим причинам:

1) В то время как теорема Пригожина является следствием соотношений Онзагера, т. е. временной обратимости, а H-теорема из п. 3 — следствием динамического равновесия, утверждение (16) является тривиальным следствием определения (15) и условия выпуклости функции $F(A)$.

2) Дифференциал d_xP в общем случае не является полным дифференциалом, поэтому неравенство (16) не означает монотонного изменения какой-либо функции.

3) Функция $F(A)$ выпукла в равновесной точке $A_{\text{рав}}$ и в ее окрестности, но не обязана быть выпуклой везде. В частности, она не является всюду выпуклой при наличии фазовых переходов и бистабильностей. В этом случае поведение $F(A)$ примерно такое, как показано на рис. 14.1. Поэтому неравенство (16) справедливо не всегда.

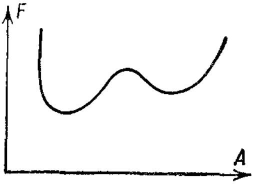

Рис. 14.1

Приведенная критика относится и к тем случаям, когда неравенство типа (16) берется для открытых систем.

ЗАМЕЧАНИЯ ПО ЛИТЕРАТУРЕ К ГЛАВЕ 3

Соотношения взаимности для случая четных по времени параметров впервые были выведены Онзагером [40]. На случай произвольных, т. е. также и нечетных по времени параметров они были обобщены Казимиром [20]. Для четных по времени параметров квадратичные и кубические ФДС были найдены в [47]; в дальнейшем в [49] и [50] эти соотношения были обобщены на случай, когда имеются также нечетные по времени параметры. В работе [52] было выведено производящее равенство в форме, близкой к (10.33), и рассмотрены следствия из него.

Для случая четных по времени параметров производящее равенство типа (10.33) получено также в [46].

Впервые задача построения оператора кинетического уравнения (уравнения Фоккера—Планка) по закону релаксации в линейном приближении на примере броуновского движения была решена Эйнштейном [85]. В нелинейных приближениях эта задача рассматривалась в [50]. В [25] проведено восстановление вида кинетического уравнения по феноменологическому уравнению в линейно-кубическом приближении для одного конкретного примера. Там же полученное кинетическое уравнение решалось приближенным методом.

Примеры применения соотношений взаимности можно найти во многих учебниках, например в [14, 15, 42], а также в [71]. Некоторые примеры применения нелинейных ФДС можно найти в [60—62, 51].

Справедливость линейных H-теорем для различных примеров показана в [42, 39]. Теорема Пригожина (в энтропийном варианте) была доказана также в [41]. Нелинейная H-теорема впервые была доказана в [52] неоправданно сложным способом. Более простое доказательство дано в [27]. В настоящей книге приведено новое простое доказательство.

Глава 4

ФЛУКТУАЦИОННО-ДИССИПАЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ НЕМАРКОВСКОЙ ТЕОРИИ

§ 15. Феноменологические релаксационные уравнения в немарковском случае. ФДС первого рода

1. Релаксационные уравнения с последействием. Когда процесс $\{B_\alpha(t)\}$ является немарковским, т. е. процессом с последействием, простые феноменологические уравнения (11.1) являются несправедливыми. Вместо них следует брать уравнения

$$\dot{A}_\alpha = \chi_\alpha[A(\cdot)], \qquad \alpha = 1, \ldots, r, \tag{15.1}$$

учитывающие последействие. Здесь $\chi_\alpha[A(\cdot)]$ — функционал от траектории $A(t)$ такой, что на $\dot{A}(t_1)$ оказывают влияние значения $A(t_2)$ при $t_2 \leqslant t_1$.

Если правую часть равенств (1) выразить через силы (5.30), соответствующие, скажем, энергетическому варианту, то получим приведенную форму релаксационных уравнений

$$\dot{A}_\alpha = -\Psi_\alpha[x(\cdot)]. \tag{15.2}$$

Эти уравнения являются обобщением уравнений (11.5) на случай последействия. Разлагая функционалы $\Psi_\alpha[x(\cdot)]$ в ряд Тейлора по $x(t)$, получим

$$\dot{A}_{\alpha_1}(t_1) = -\int \Phi_{\alpha_1\alpha_2}(t_1, t_2)\, x_{\alpha_2}(t_2)\, dt_2 -$$

$$- {}^1/_2 \int \Phi_{\alpha_1,\, \alpha_2\alpha_3}(t_1, t_2, t_3)\, x_{\alpha_2}(t_2)\, x_{\alpha_3}(t_3)\, dt_2\, dt_3 + \cdots, \tag{15.3}$$

где использовано равенство $\Phi_\alpha[0] = 0$.

Заменяя пару (α_1, t_1) на индекс 1, пару (α_2, t_2) — на индекс 2 и т. д., формулу (3) можно записать в более коротком виде

$$\dot{A}_1 = -\Phi_{1,2}x_2 - {}^1/_2\Phi_{1,23}x_2x_3 + \cdots \tag{15.4}$$

По дважды встречающимся индексам подразумевается суммирование (или интегрирование).

В некоторых примерах индекс α может включать в себя непрерывную переменную, скажем, в качестве α иногда следует брать j, $\boldsymbol{r}$, где $\boldsymbol{r}$ — радиус-вектор. Тогда под 1 следует понимать тройку j_1, $\boldsymbol{r}_1$, t_1 и т. п.

Примером немарковского процесса является часть компонент многокомпонентного марковского процесса. Предположим, что переменные $\{A_1, \ldots, A_r, C_{r+1}, \ldots, C_m\}$ в совокупности образуют марковский процесс. Условимся, что индексы i, j, k пробегают значения

$1, \ldots, r+m$, индексы α, β, γ — значения $1, \ldots, r$, а индексы ρ, σ, τ, π, φ — значения $r+1, \ldots, r+m$. Тогда будем иметь $\{B_i\} = \{A_\alpha, C_\rho\}$. Запишем для марковского процесса $\{B_i(t)\}$ уравнения (11.5). В соответствии с принятыми обозначениями их можно записать в виде

$$\begin{aligned} \dot{A}_\alpha &= \varkappa_\alpha(x) = l_{\alpha,\beta}x_\beta + l_{\alpha,\sigma}x_\sigma + {}^1\!/_2 l_{\alpha,\beta\gamma}x_\beta x_\gamma + \\ &\qquad + l_{\alpha,\beta\sigma}x_\beta x_\sigma + {}^1\!/_2 l_{\alpha,\sigma\tau}x_{\sigma\tau} + \cdots, \\ \dot{C}_\rho &= \varkappa_\rho(x) = l_{\rho,\beta}x_\beta + l_{\rho,\sigma}x_\sigma + {}^1\!/_2 l_{\rho,\beta\gamma}x_\beta x_\gamma + \\ &\qquad + l_{\rho,\beta\sigma}x_\beta x_\sigma + {}^1\!/_2 l_{\rho,\sigma\tau}x_\sigma x_\tau + \cdots \end{aligned} \tag{15.5}$$

Здесь использованы обозначения (10.5).

С помощью второго уравнения (5) в принципе можно найти $C_\rho(t)$ как функционал от A_α:

$$C_\rho(t) = F_\rho(t, A_\alpha(\tau)) \equiv F_\rho[A(\tau)]. \tag{15.6}$$

Подставляя $x_\sigma = x_\sigma(A_\rho) = x_\sigma(F_\rho[A])$ в первое уравнение (5), можно получить из него уравнение с последействием (1).

2. Линейное приближение. Соотношения взаимности. В линейном приближении имеем уравнения

$$\dot{A}_\alpha = l_{\alpha,\beta}x_\beta + l_{\alpha,\sigma}x_\sigma, \quad \dot{C}_\rho = l_{\rho,\beta}x_\beta + l_{\rho,\sigma}x_\sigma, \tag{15.7}$$

причем можно считать, что x_i линейно выражаются через A_i:

$$x_i(B_j) = u_{ij}B_j, \quad x_\alpha = u_{\alpha\beta}A_\beta, \quad x_\rho = u_{\rho\sigma}C_\sigma. \tag{15.8}$$

Перекрестные коэффициенты $u_{\alpha\sigma}$, $u_{\rho\beta}$ положены равными нулю. Это соответствует предположению, что в рамках единовременного равновесного распределения $w_{\text{рав}}(B)$ компоненты A_α статистически независимы от C_ρ. Подставляя (8) в (7), получаем уравнения в матричной форме

$$\dot{A} = -\hat{D}_1 A - \hat{D}_{12}C, \quad \dot{C} = -\hat{D}_{21}A - \hat{D}_2 C, \tag{15.9}$$

где

$$A = \begin{pmatrix} A_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ A_r \end{pmatrix}, \quad C = \begin{pmatrix} A_{r+1} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ A_{r+m} \end{pmatrix}, \quad \hat{D}_1 = -\| l_{\alpha,\beta}u_{\beta\gamma} \|, \tag{15.10}$$

$$\hat{D}_{12} = -\| l_{\alpha,\sigma}u_{\sigma\tau} \|, \quad \hat{D}_{21} = -\| l_{\rho,\beta}u_{\beta\gamma} \|, \quad \hat{D}_2 = -\| l_{\rho,\sigma}u_{\sigma\tau} \|.$$

Разрешая второе уравнение (9), можно найти зависимость (6), соответствующую линейному приближению. Имеем матричную формулу

$$C(t) = -\int_{-\infty}^{t} \exp[-\hat{D}_2(t-t')]\,\hat{D}_{21}A(t')\,dt'. \tag{15.11}$$

Подставляя (11) в первое уравнение (9), найдем

$$\dot{A} = -\hat{D}_1 A + \hat{D}_{12}\int_{-\infty}^{t} \exp[-\hat{D}_2(t-t')]\,\hat{D}_{21}A(t')\,dt'. \tag{15.12}$$

Учитывая равенства $\widehat{D}_1 = -\| l_{\alpha,\beta} u_{\beta\gamma} \|$, $\widehat{D}_{21} = -\| l_{\rho,\beta} u_{\beta\gamma} \|$ и второе равенство (8), полученную формулу можно записать так:

$$\dot{A}_\alpha(t) = -\int \Phi_{\alpha,\beta}(t-t')\,x_\beta(t')\,dt', \tag{15.13}$$

где

$$\|\Phi_{\alpha,\beta}(t-t')\| = \begin{cases} -\widehat{L}_1\delta(t-t') + \widehat{D}_{12}\exp[-\widehat{D}_2(t-t')]\,\widehat{L}_{21} & \text{при } t \geqslant t', \\ 0 & \text{при } t' > t \end{cases} \tag{15.14}$$

($\widehat{L}_1 = \| l_{\alpha,\beta} \|$, $\widehat{L}_{21} = \| l_{\rho,\beta} \|$). Функции (14) введены таким образом, чтобы правая часть (13) совпадала с линейным членом в (3).

Докажем, что матрица (14) удовлетворяет обобщенным соотношениям взаимности Онзагера—Казимира

$$\Phi_{\alpha,\beta}(t-t') = \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\Phi_{\beta,\alpha}(t-t'). \tag{15.15}$$

Разность времен $t - t'$ здесь произвольная.

Учитывая равенства (10), определяющие $\widehat{D}_{12}$, $\widehat{D}_2$, матрицу (14) можно записать в форме

$$\Phi_{\alpha,\beta}(s) = -l_{\alpha,\beta}\delta(s) - l_{\alpha,\sigma}u_{\sigma\tau}[\exp(\widehat{L}_2\widehat{U}_2 s)]_{\tau\rho}l_{\rho,\beta},$$

где

$$\widehat{L}_2 = \| l_{\rho,\sigma} \|, \quad \widehat{U}_2 = \| u_{\rho\sigma} \|, \quad s = t - t' > 0.$$

В силу (10.11) член $l_{\alpha,\beta}\delta(s)$ удовлетворяет соотношению типа (15). Поэтому для доказательства (15) остается доказать равенство

$$l_{\alpha,\sigma}u_{\sigma\tau}[\exp(\widehat{L}_2\widehat{U}_2 s)]_{\tau\rho}l_{\rho,\beta} = \varepsilon_\beta l_{\beta,\rho}u_{\rho\tau}[\exp(\widehat{L}_2\widehat{U}_2 s)]_{\tau\sigma}l_{\sigma,\alpha}\varepsilon_\alpha. \tag{15.16}$$

Еще раз используя соотношения Онзагера (10.11), имеем

$$\varepsilon_\beta l_{\beta,\rho} = l_{\rho,\beta}\varepsilon_\rho, \qquad l_{\sigma,\alpha}\varepsilon_\alpha = \varepsilon_\sigma l_{\alpha,\sigma}. \tag{15.17}$$

Поэтому для доказательства равенства (16) достаточно показать, что

$$\varepsilon_\rho(\widehat{U}_2\exp(\widehat{L}_2\widehat{U}_2))_{\rho\sigma}\varepsilon_\sigma = (\widehat{U}_2\exp(\widehat{L}_2\widehat{U}_2))_{\sigma\rho}. \tag{15.18}$$

Из условия $w_{\text{рав}}(\varepsilon B) = w_{\text{рав}}(B)$, которому удовлетворяет единовременная равновесная плотность распределения переменных $B = (A, C)$, имеем $\varepsilon_\rho u_{\rho\sigma} = u_{\rho\tau}\varepsilon_\tau$ или, в матричной форме,

$$\varepsilon\widehat{U}_2 = \widehat{U}_2\varepsilon \quad (\widehat{U}^\text{т} = \widehat{U}). \tag{15.19}$$

Справедливость (18) вытекает из (19) и соотношений взаимности $\varepsilon_\rho\varepsilon_\sigma l_{\rho,\sigma} = l_{\sigma,\rho}$ (см. (10.11)), в чем можно убедиться, скажем, разлагая в ряд экспоненту, стоящую в (18).

Обобщенным соотношениям (15) эквивалентны соотношения

$$\varphi_{\alpha,\beta}(\omega) = \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varphi_{\beta,\alpha}(\omega), \tag{15.20}$$

записанные для спектров

$$\varphi_{\alpha,\beta}(\omega)=\int \exp(-i\omega s)\,\Phi_{\alpha,\beta}(s)\,ds. \tag{15.21}$$

Введем операцию временного сопряжения, обозначаемую верхним индексом «в», которая заключается в изменении знака у времен и умножении на временные сигнатуры ε_α:

$$\Phi_{\alpha_1,\alpha_2}(t_1-t_2)^{\text{в}}=\varepsilon_{\alpha_1}\varepsilon_{\alpha_2}\Phi_{\alpha_1,\alpha_2}(-t_1+t_2). \tag{15.22}$$

Комбинируя (15) и (22), получаем

$$\Phi_{\alpha_1,\alpha_2}(t_1-t_2)^{\text{в}}=\Phi_{\alpha_2,\alpha_1}(t_2-t_1). \tag{15.23}$$

Используя сокращенные обозначения, примененные в (4), формулу (23) можно записать в таком коротком виде:

$$\Phi_{1,2}^{\text{в}}=\Phi_{2,1}. \tag{15.24}$$

Последнее равенство справедливо не только во временном, но и в спектральном представлении. Именно, если ввести функцию

$$\Phi_{\alpha,\beta}(\omega_1,\ \omega_2)=$$
$$=(2\pi)^{-1}\int \exp(-i\omega_1 t_1-i\omega_2 t_2)\,\Phi_{\alpha,\beta}(t_1,\ t_2)\,dt_1\,dt_2 \tag{15.25}$$

(множитель перед интегралом здесь выбран таким, чтобы преобразование было унитарным), то из (23) будем иметь

$$\Phi_{\alpha,\beta}(\omega_1,\omega_2)^{\text{в}}=\Phi_{\beta,\alpha}(\omega_2,\omega_1), \tag{15.26}$$

где

$$\Phi_{\alpha,\beta}(\omega_1,\ \omega_2)^{\text{в}}=\varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\Phi_{\alpha,\beta}(-\omega_1,\ -\omega_2). \tag{15.27}$$

Понимая под индексом 1 пару α_1, ω_1, а под индексом 2 — пару α_2, ω_2, равенство (26) можно кратко записать в прежнем виде (24). Следовательно, формула (24) инвариантна относительно изменения представления (слово «представление» здесь понимается в том смысле, в каком оно понимается в квантовой теории).

В стационарном случае, когда $G_{\alpha,\beta}(t_1-t_2)$ зависит лишь от разности времен, спектр (25) пропорционален дельта-функции

$$\Phi_{\alpha,\beta}(\omega_1,\ \omega_2)=\varphi_{\alpha,\beta}(\omega_1)\,\delta(\omega_1+\omega_2),$$

где $\varphi_{\alpha,\beta}(\omega_1)$ — функция (21). Поэтому (26) эквивалентно равенству (20).

3. **Линейное ФДС.** Теперь будем рассматривать $A(t)$, $C(t)$ как флуктуационный процесс (случайные функции будем обозначать теми же буквами, какими в (9) обозначены средние значения). Уравнениям (9) соответствуют уравнения Ланжевена

$$\dot{A}=-\widehat{D}_1A-\widehat{D}_{12}C+\xi,\quad \dot{C}=-\widehat{D}_{21}A-\widehat{D}_2C+\eta. \tag{15.28}$$

Согласно (10.10) шумы ξ, η имеют нулевые средние значения и корреляционные функции

$$\langle \xi_\alpha (t_1)\, \xi_\beta (t_2)\rangle = -kT\,(l_{\alpha,\beta} + l_{\beta,\alpha})\,\delta(t_{12}),$$

$$\langle \xi_\alpha (t_1)\, \xi_\sigma (t_2)\rangle = -kT\,(l_{\alpha,\sigma} + l_{\sigma,\alpha})\,\delta(t_{12}),$$

$$\langle \xi_\rho (t_1)\, \xi_\sigma (t_2)\rangle = -kT\,(l_{\rho,\sigma} + l_{\sigma,\rho})\,\delta(t_{12})$$

или в матричном виде

$$\langle \xi (t_1)\, \xi^{\text{т}} (t_2)\rangle = -kT\,(\widehat{L}_1 + \widehat{L}_1^{\text{т}})\,\delta(t_{12}),$$

$$\langle \xi (t_1)\, \eta^{\text{т}} (t_2)\rangle = -kT\,(\widehat{L}_{12} + \widehat{L}_{21}^{\text{т}})\,\delta(t_{12}), \tag{15.29}$$

$$\langle \eta (t_1)\, \eta^{\text{т}} (t_2)\rangle = -kT\,(\widehat{L}_2 + \widehat{L}_2^{\text{т}})\,\delta(t_{12}).$$

Здесь т обозначает транспонирование, ξ, η — матрицы-столбцы, $\xi^{\text{т}}$, $\eta^{\text{т}}$ — строки. Интегрируя второе уравнение системы (28), получаем

$$C(t) = -\int\limits_{-\infty}^{t} \exp\,[-\widehat{D}_2 (t - t')]\, \widehat{D}_{21} A (t')\, dt' + \tilde{\eta}(t), \tag{15.30}$$

где

$$\tilde{\eta}(t) = \int\limits_{-\infty}^{t} \exp\,[-\widehat{D}_2 (t - t')]\, \eta (t')\, dt'. \tag{15.31}$$

В силу (30), (31) единовременный равновесный коррелятор $\langle C_\rho,\ C_\sigma\rangle_0$ равен выражению

$$\langle C(t),\ C^{\text{т}}(t)\rangle_{\text{рав}} = \langle \tilde{\eta}(t)\, \tilde{\eta}^{\text{т}}(t)\rangle =$$

$$= -kT \int\limits_{-\infty}^{t} \exp\,[-\widehat{D}_2 (t - t')]\, (\widehat{L}_2 + \widehat{L}_2^{\text{т}}) \exp\,[-\widehat{D}_2^{\text{т}} (t - t')]\, dt' \tag{15.32}$$

(использована третья формула (29)).

Линейное приближение соответствует гауссовому равновесному распределению

$$\tilde{w}_{\text{рав}} (A,\ C) = \text{const}\cdot\exp\,(-\beta F (A,\ C)) =$$

$$= \text{const}\cdot\exp\left\{-\frac{1}{2}\beta \frac{\partial^2 F\,(B^0)}{\partial B_i\, \partial B_j}\,(B_i - B_i^0)\,(B_j - B_j^0)\right\}$$

($\beta^{-1} = kT$). Причем, в силу (5.30) и (8), имеем $\partial^2 F/\partial B_i \partial B_j = u_{i,j}$. Поэтому равновесный коррелятор $\langle B_i,\ B_j\rangle$ можно записать так:

$$\langle B_i,\ B_j\rangle = kT u_{ij}^{-1}.$$

Учитывая исчезновение перекрестных элементов $u_{\alpha\rho} = 0$, отсюда получаем

$$\langle C,\ C^{\text{т}}\rangle = kT \widehat{U}_2^{-1} \qquad (\widehat{U}_2 = \| u_{\rho\sigma} \|). \tag{15.33}$$

Сопоставляя (32) и (33), будем иметь

$$-\int\limits_{-\infty}^{t} \exp[-\widehat{D}_2 (t - t')]\, (\widehat{L}_2 + \widehat{L}_2^{\text{т}}) \exp[-\widehat{D}_2^{\text{т}} (t - t')]\, dt' = \widehat{U}_2^{-1}. \tag{15.34}$$

Найдем теперь коррелятор $\langle\tilde{\eta}(t_1)\,\tilde{\eta}^{\text{т}}(t_2)\rangle$ при $t_1 > t_2$. В силу (31) и третьей формулы (29) имеем

$$\langle\tilde{\eta}(t_1)\,\tilde{\eta}^{\text{т}}(t_2)\rangle =$$
$$= -kT\int\limits_{-\infty}^{t_2}\exp\left[-\widehat{D}_2(t_1-t')\right]\left(\widehat{L}_2+\widehat{L}_2^{\text{т}}\right)\exp\left[-\widehat{D}_2^{\text{т}}(t_2-t')\right]dt'$$

при $t_1 \geqslant t_2$ или, если учесть (34),

$$\langle\tilde{\eta}(t_1)\,\tilde{\eta}^{\text{т}}(t_2)\rangle = kT\exp\left[-\widehat{D}_2(t_1-t_2)\right]\widehat{U}_2^{-1} \tag{15.35}$$

при $t_1 \geqslant t_2$. Аналогичным образом при $t_1 \leqslant t_2$ получаем

$$\langle\tilde{\eta}(t_1)\,\tilde{\eta}^{\text{т}}(t_2)\rangle = kT\widehat{U}_2^{-1}\exp\left[-D_2^{\text{т}}(t_2-t_1)\right] \tag{15.36}$$

при $t_2 \geqslant t_1$. Равенства (35) и (36) можно объединить в одно следующим образом:

$$\langle\tilde{\eta}(t_1)\,\tilde{\eta}^{\text{т}}(t_2)\rangle = kT\exp\left[-\widehat{D}_2(t_1-t_2)\right]\widehat{U}^{-1}\vartheta(t_1-t_2)+$$
$$+kT\widehat{U}_2^{-1}\exp\left[-\widehat{D}_2^{\text{т}}(t_2-t_1)\right]\vartheta(t_2-t_1), \tag{15.37}$$

где

$$\vartheta(t) = (1+\operatorname{sign} t)/2 \tag{15.38}$$

— функция единичного скачка.

Подставляя (30) в первое уравнение (28) и учитывая (14), получим уравнение Ланжевена

$$\dot{A}_\alpha(t) = -\int\Phi_{\alpha,\beta}(t-t')\,u_{\beta\gamma}A_\gamma(t')\,dt' + \zeta_\alpha(t), \tag{15.39}$$

где

$$\zeta_\alpha(t) = \xi_\alpha(t) - D_{12}\tilde{\eta}(t). \tag{15.40}$$

Найдем коррелятор

$$\langle\zeta(t_1)\,\zeta^{\text{т}}(t_2)\rangle = \langle\xi(t_1)\,\xi^{\text{т}}(t_2)\rangle - \widehat{D}_{12}\langle\tilde{\eta}(t_1)\,\xi^{\text{т}}(t_2)\rangle -$$
$$-\langle\xi(t_1)\,\tilde{\eta}^{\text{т}}(t_2)\rangle\,\widehat{D}_{12}^{\text{т}} + \widehat{D}_{12}\langle\tilde{\eta}(t_1)\,\tilde{\eta}^{\text{т}}(t_2)\rangle\,\widehat{D}_{12}^{\text{т}} \tag{15.41}$$

случайных воздействий (40). Используя (31) и вторую формулу (29), нетрудно получить

$$\langle\tilde{\eta}(t_1)\,\xi^{\text{т}}(t_2)\rangle = \begin{cases} -kT\exp\left[-\widehat{D}_2(t_1-t_2)\right]\left(\widehat{L}_{21}+\widehat{L}_{12}^{\text{т}}\right) & \text{при } t_1 > t_2, \\ 0 & \text{при } t_1 < t_2. \end{cases} \tag{15.42}$$

Аналогично имеем

$$\langle\xi(t_1)\,\tilde{\eta}^{\text{т}}(t_2)\rangle = -kT\left(\widehat{L}_{12}+\widehat{L}_{21}^{\text{т}}\right)\exp\left[-\widehat{D}_2^{\text{т}}(t_2-t_1)\right]\vartheta(t_2-t_1). \tag{15.43}$$

Теперь, используя первое равенство (29), а также (37), (42) и (43), можем записать искомый коррелятор (41):

$$\beta\langle\zeta(t_1)\,\zeta^{\mathrm{T}}(t_2)\rangle = -(\widehat{L}_1+\widehat{L}_1^{\mathrm{T}})\,\delta(t_{12}) +$$

$$+\widehat{D}_{12}\exp(-\widehat{D}_2t_{12})(\widehat{L}_{21}+\widehat{L}_{12}^{\mathrm{T}})\,\vartheta(t_{12}) +$$

$$+(\widehat{L}_{12}+\widehat{L}_{21}^{\mathrm{T}})\exp(-\widehat{D}_2^{\mathrm{T}}t_{21})\,\widehat{D}_{12}^{\mathrm{T}}\vartheta(t_{21}) +$$

$$+\widehat{D}_{12}\exp(-\widehat{D}_2t_{12})\,\widehat{U}_2^{-1}\widehat{D}_{12}^{\mathrm{T}}\vartheta(t_{12}) + \widehat{D}_{12}\widehat{U}_2^{-1}\exp(-\widehat{D}_2^{\mathrm{T}}t_{21})\,\widehat{D}_{12}^{\mathrm{T}}\vartheta(t_{21}).$$

Поскольку $\widehat{D}_{12}\widehat{U}_2^{-1} = -\widehat{L}_{12}$ (см. (10)), часть членов в правой части сократится и мы получим

$$\beta\langle\zeta(t_1)\,\zeta^{\mathrm{T}}(t_2)\rangle = -(\widehat{L}_1+\widehat{L}_1^{\mathrm{T}})\,\delta(t_{12}) + \widehat{D}_{12}\exp(-\widehat{D}_2t_{12})\,\widehat{L}_{21}\vartheta(t_{12}) +$$

$$+\widehat{L}_{21}^{\mathrm{T}}\exp(-\widehat{D}_2^{\mathrm{T}}t_{21})\,\widehat{D}_{12}^{\mathrm{T}}\vartheta(t_{21}).$$

Учитывая (14), отсюда выводим равенство

$$\langle\zeta_\alpha(t_1)\,\zeta_\beta(t_2)\rangle = kT\Phi_{\alpha,\beta}(t_1-t_2) + kT\Phi_{\beta,\alpha}(t_2-t_1)$$

или, короче,

$$\Phi_{12} = kT(\Phi_{1,2}+\Phi_{2,1}), \tag{15.44}$$

где обозначено $\Phi_{\alpha_1\alpha_2}(t_1,\ t_2) = \langle\zeta_{\alpha_1}(t_1)\ \zeta_{\alpha_2}(t_2)\rangle$.

Итак, мы нашли, что в случае релаксационного уравнения (13) в соответствующем уравнении Ланжевена (39) случайные силы добавляются стандартным образом. Их статистические характеристики задаются формулой (44). В этом состоит линейное флуктуационно-диссипационное соотношение (ФДС). Заметим, что если положить $t_1 > t_2$, то можно пользоваться формулой

$$\langle\zeta_\alpha(t_1)\,\zeta_\beta(t_2)\rangle = kT\Phi_{\alpha,\beta}(t_1-t_2), \tag{15.45}$$

близкой к той, которую получил Мори [37]. Метод, примененный в [37], изложен в дополнении 2.

Выше мы предполагали, что процесс $A(t)$ является частью компонент «большого» марковского процесса. Это предположение не является ограничительным. В самом деле, любой немарковский процесс можно аппроксимировать частью переменных марковского процесса. Точность аппроксимации можно повышать увеличением числа добавочных компонент $C(t)$. Формулы же (23) и (44) не зависят от числа добавочных компонент. Следовательно, в пределе они будут справедливы для произвольного немарковского процесса.

4. Частный случай уравнений в линейно-квадратичном приближении. В линейно-квадратичном приближении в (3) следует оставить лишь линейные и квадратичные по x_α члены. Если A_α есть, как и раньше, часть компонент комбинированного марковского процесса $B=(AC)$, то последний описывается такими уравнениями:

$$\dot{B}_i = l_{i,j}x_j + {}^1/{}_2 l_{i,jk}x_jx_k. \tag{15.46}$$

Здесь мы предположим, что среди $l_{i,jk}$ отличны от нуля только коэффициенты $l_{\rho,\sigma\tau}$ и что в формулах $x_i = u_{ij}B_j + {}^1/_2 s_{ijk}B_jB_k$ линейно-квадратичного приближения значения s_{ijk} равны нулю, так что можно пользоваться простыми линейными соотношениями (8). Более общий случай может быть рассмотрен в принципе теми же методами, но связан с более громоздкими выкладками.

В указанном частном случае уравнения (46) примут вид

$$\begin{aligned} \dot{A}_\alpha &= l_{\alpha,\beta}x_\beta + l_{\alpha,\sigma}u_{\sigma\tau}C_\tau + {}^1/_2 l_{\alpha,\sigma\tau}u_{\sigma\rho}u_{\tau\pi}C_\rho C_\pi, \\ \dot{C}_\rho &= l_{\rho,\beta}x_\beta + l_{\rho,\sigma}u_{\sigma\tau}C_\tau. \end{aligned} \tag{15.47}$$

Второе из этих уравнений совпадает с соответствующим уравнением из (9). Поэтому его решение имеет прежний вид (11). Подставляя (11) в первое уравнение (47), получим

$$\begin{aligned} &\dot{A}_\alpha(t_1) = \\ &= -\int \Phi_{\alpha,\beta}(t_1, t_2)\, x_\beta(t_2)\, dt_2 - {}^1/_2 \int \Phi_{\alpha,\beta\gamma}(t_1, t_2, t_3)\, x_\beta(t_2)\, x_\gamma(t_3)\, dt_2\, dt_3, \end{aligned} \tag{15.48}$$

где $\Phi_{\alpha,\beta}$ имеет прежний смысл (14), а

$$\Phi_{\alpha,\beta\gamma}(t_1, t_2, t_3) = -l_{\alpha,\sigma\tau}V_{\sigma\rho}(t_{12})\, V_{\tau\pi}(t_{13})\, l_{\rho,\beta}l_{\pi,\gamma}. \tag{15.49}$$

Здесь обозначено

$$\| V_{\sigma\rho}(t) \| = \exp(-\widehat{D}_2 t). \tag{15.50}$$

Для краткости матрицы $u_{\alpha\beta}$, $u_{\rho\sigma}$ здесь и в дальнейшем будем полагать единичными (этого можно добиться линейной заменой переменных A, а также C).

Уравнение (48) имеет общий вид (3) для линейно-квадратичного приближения, функции же $\Phi_{\alpha,\beta}$, $\Phi_{\alpha,\beta\gamma}$ конкретизированы.

Перейдем к уравнениям типа Ланжевена. Используя стохастическое представление марковских процессов (см. приложение 7), в линейно-квадратичном приближении можно взять систему

$$\dot{B}_i = l_{i,j}x_i + {}^1/_2 l_{i,jk}x_jx_k + \sum_s \left(\sigma_i^{(s)} + \sigma_{ij}^{(s)}x_j\right) \xi^{(s)}(t), \tag{15.51}$$

соответствующую (46). При этом функции $\sigma_i^{(s)}(x) = \sigma_i^{(s)} + \sigma_{ij}^{(s)}x_j$ согласно (П7.5), (П7.4) связаны с $\varkappa_{ij}(x) \approx K_{ij}(B(x))$, $\varkappa_{ijk} \approx \approx K_{ijk}(B(x))$ формулами

$$\varkappa_{ij}(x) = \sum_s \sigma_i^{(s)}(x)\, \sigma_j^{(s)}(x) = \sum_s \left(\sigma_i^{(s)} + \sigma_{ik}^{(s)}x_k\right)\left(\sigma_j^{(s)} + \sigma_{jl}^{(s)}x_l\right), \tag{15.52}$$

$$\varkappa_{ijk}(x) = \sum_s \sigma_i^{(s)}\sigma_j^{(s)}\sigma_k^{(s)}.$$

Предположено, что независимые случайные функции $\xi^{(s)}$ имеют нулевое среднее значение и корреляторы

$$\begin{aligned} &\left\langle \xi^{(s)}(t_1)\, \xi^{(r)}(t_2) \right\rangle = \delta_{sr}\delta(t_{12}), \\ &\left\langle \xi^{(s)}(t_1)\, \xi^{(r)}(t_2)\, \xi^{(l)}(t_3) \right\rangle = \delta_{sr}\delta_{rl}\delta(t_{12})\, \delta(t_{13}). \end{aligned}$$

Прочие корреляторы не рассматриваются.

Поскольку в линейно-квадратичном приближении можно положить

$$\varkappa_{ij}(x) = l_{ij} + l_{ij,k}x_k, \quad \varkappa_{ijk} = l_{ijk},$$

из (52) получаем следующие равенства:

$$\sum_s \sigma_i^{(s)}\sigma_j^{(s)} = l_{ij}, \quad \sum_s \left(\sigma_{ik}^{(s)}\sigma_j^{(s)} + \sigma_i^{(s)}\sigma_{jk}^{(s)}\right) = l_{ij,\,k},$$
$$\sum_s \sigma_i^{(s)}\sigma_j^{(s)}\sigma_k^{(s)} = l_{ijk}, \tag{15.53}$$

причем $l_{ij,\,k}$, l_{ijk} выражаются через $l_{i,\,jk}$ по формулам (10.13), (10.14). Когда, как в случае (47), среди $l_{i,\,jk}$ отличны от нуля только $l_{\alpha,\,\sigma\tau}$, указанные формулы дают

$$l_{\alpha\sigma,\,\tau} = -kTl_{\alpha,\,\sigma\tau}, \quad l_{\sigma\tau,\,\alpha} = kT\varepsilon_\alpha\varepsilon_\sigma\varepsilon_\tau l_{\alpha,\,\sigma\tau},$$
$$l_{\alpha\sigma\tau} = 2(kT)^2\,\vartheta^{-}_{\alpha\sigma\tau}l_{\alpha,\sigma\tau}. \tag{15.54}$$

Прочие из коэффициентов $l_{ij,\,k}$ и l_{ijk} равны нулю. Равенство $l_{\alpha\gamma,\,\beta} = 0$, т. е. в силу (53) равенство

$$\sum_s \left(\sigma_{\alpha,\beta}^{(s)}\,\sigma_\gamma^{(s)} + \sigma_\alpha^{(s)}\sigma_{\gamma,\,\beta}^{(s)}\right) = 0$$

согласуется с равенством

$$\sigma_{\alpha,\,\beta}^{(s)} = 0. \tag{15.55}$$

Таким образом, (55) является следствием того, что в (47) отсутствуют нелинейные члены $l_{\alpha,\,\beta\gamma}\,x_\beta x_\gamma$. Если бы, наоборот, присутствовали в (47) только эти нелинейные члены, то мы имели бы $\sigma_{\tau,\,j} = 0$.

Учитывая (47), (55), запишем уравнение (51) в форме двух уравнений

$$\dot{A}_\alpha = l_{\alpha,\beta}x_\beta + l_{\alpha,\sigma}C_\sigma + {}^1/_2 l_{\alpha,\sigma\tau}C_\sigma C_\tau + {} + \sum_s \left(\sigma_\alpha^{(s)} + \sigma_{\alpha,\,\tau}^{(s)}C_\tau\right)\xi^{(s)}, \tag{15.56}$$
$$\dot{C}_\rho = l_{\rho,\beta}x_\beta + l_{\rho,\sigma}C_\sigma + \sum_s \left(\sigma_\rho^{(s)} + \sigma_{\rho,\beta}^{(s)}x_\beta + \sigma_{\rho,\tau}^{(s)}C_\tau\right)\xi^{(s)}.$$

В силу малости шумов в главном приближении по kT можно не различать, в каком смысле понимаются входящие в (56) стохастические выражения (в смысле Ито или в симметризованном, см. приложение 7). Другими словами, можно пользоваться формулами (52) и в то же время обращаться с входящими в (56) случайными функциями $\xi^{(s)}$ по обычным правилам, как с обычными гладкими функциями.

Решая второе уравнение (56) с применением итераций и с нужной степенью точности, можно найти C как функционал $C\,[x_\beta,\ \xi^{(s)}]$ от $x_\beta(t)$, $\xi^{(s)}(t)$. Подставляя его в первое уравнение (56), можно получить уравнение вида

$$\dot{A}_\alpha = -\int \Phi_{\alpha,\,\beta}x_\beta\,dt_2 - {}^1/_2\int \Phi_{\alpha,\,\beta\gamma}x_\beta x_\gamma\,dt_2\,dt_3 - F_\alpha\,[t,\ x,\ \xi], \tag{15.57}$$

где $F_\alpha\,[t,\ x,\ \xi]$ — некоторые функционалы от x_β и $\xi^{(s)}$, имеющие нулевые средние значения. Далее следует вычислить корреляторы

$$\begin{aligned}&\langle F_\alpha[t_1,\ x,\ \xi],\ F_\beta[t_2,\ x,\ \xi]\rangle_x \equiv \Psi_{\alpha\beta}[t_1,\ t_2,\ x] =\\ &= \Phi_{\alpha,\,\beta}(t_1,\ t_2) + \int \Phi_{\alpha\beta,\,\gamma}(t_1,\ t_2,\ t_3)\,x_\gamma(t_3)\,dt_3 + \cdots,\\ &\langle F_\alpha[t_1,\ 0,\ \xi],\ F_\beta[t_2,\ 0,\ \xi],\ F_\gamma[t_3,\ 0,\ \xi]\rangle = \Phi_{\alpha\beta\gamma}(t_1,\ t_2,\ t_3).\end{aligned} \tag{15.58}$$

Первый из них соответствует фиксированной траектории $x(t)$. При вычислении $\Phi_{\alpha\beta,\,\gamma}$ следует в $\Psi_{\alpha\beta}$ учитывать лишь члены порядка kT и линейные по x. При вычислении $\Phi_{\alpha\beta\gamma}$ нужно учитывать только члены, имеющие порядок $(kT)^2$ и не зависящие от x. Это указывает точность, с которой следует решать второе уравнение (56).

5. Квадратичные ФДС. Имеются два различных соотношения, связывающих между собой функции $\Phi_{1,\,23}$, $\Phi_{12,\,3}$ и Φ_{123}, относящиеся к квадратичной теории. Одно из них имеет вид

$$\beta\Phi_{12,3} = \Phi_{1,23} + \Phi_{2,13} - \Phi^{\text{в}}_{3,12}, \tag{15.59}$$

где верхний индекс «в» как и в (24), (22), означает временное сопряжение:

$$\Phi_{\alpha_3,\,\alpha_1\alpha_2}(t_1,\ t_2,\ t_3)^{\text{в}} = \varepsilon_{\alpha_1}\varepsilon_{\alpha_2}\varepsilon_{\alpha_3}\Phi_{\alpha_3,\,\alpha_1\alpha_2}(-t_1,\ -t_2,\ -t_3). \tag{15.60}$$

Проверим выполнение соотношения (59) в случае уравнений (56). При этом в (57) следует учитывать лишь члены, линейные по шумам $\xi^{(s)}$. При этом второе уравнение (56) можно брать в виде

$$\dot C_\rho = l_{\rho,\beta}x_\beta + l_{\rho,\sigma}C_\sigma + \sum_s \left(\sigma^{(s)}_\rho + \sigma^{(s)}_{\rho,\beta}x_\beta + \sigma^{(s)}_{\rho,\tau}C^0_\tau\right)\xi^{(s)}, \tag{15.61}$$

где

$$C^0_\tau(t_1) = \int\limits_{-\infty}^{t_1} V_{\tau\pi}(t_{12})\,l_{\pi,\beta}x_\beta(t_2)\,dt_2$$

(см. (11)).

Подставляя решение уравнения (61)

$$\begin{aligned}C_\rho(t_1) = C^0_\rho(t_1) &+\\ &+ \int\limits_{-\infty}^{t_1} V_{\rho\pi}(t_{12}) \sum_s \left[\sigma^{(s)}_\pi + \sigma^{(s)}_{\pi,\beta}x_\beta(t_2) + \sigma^{(s)}_{\pi,\tau}C^0_\tau(t_2)\right]\xi^{(s)}(t_2)\,dt_2\end{aligned}$$

в первое уравнение (56), получим уравнение (57) при

$$\begin{aligned}-F_{\alpha_1}[t_1,\ x,\ \xi] = \sum_s \{&[\sigma^{(s)}_{\alpha_1} + \sigma^{(s)}_{\alpha_1,\beta}x_\beta + \sigma^{(s)}_{\alpha_1,\tau}V_{\tau\pi}l_{\pi,\,\gamma}x_\gamma]\,\xi^{(s)} +\\ &+ l_{\alpha_1,\,\sigma}V_{\sigma\pi}[\sigma^{(s)}_\pi + \sigma^{(s)}_{\pi,\beta}x_\beta + \sigma^{(s)}_{\pi,\,\tau}V_{\tau\varphi}l_{\varphi,\,\gamma}x_\gamma]\,\xi^{(s)} +\\ &+ l_{\alpha_1,\,\rho\tau}V_{\rho\pi}l_{\pi,\,\beta}x_\beta V_{\tau\varphi}\sigma^{(s)}_\varphi\xi^{(s)}\}.\end{aligned} \tag{15.62}$$

Здесь подразумеваются интегралы по времени, которые не выписаны (интегралы не будут нужны, если перейти к спектральному представлению). Следует выписать еще одно выражение для F_{α_2}, аналогичное (62), но поменять в нем индекс 1 на 2; оба выражения следует подставить в коррелятор $\langle F_{\alpha_1},\ F_{\alpha_2}\rangle$. Для вычисления

$\Phi_{\alpha_1\alpha_2,\,\gamma}x_\gamma$ в указанном корреляторе следует отобрать члены, линейные по x. Получим выражение

$$\langle F_{\alpha_1},\ F_{\alpha_2}\rangle = T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + \cdots, \qquad (15.63)$$

где

$$T_1 = l_{\alpha_1,\,\sigma}V_{\sigma\pi}l_{\alpha_2,\,\rho}V_{\rho\varphi}\sum_s\left(\sigma_\pi^{(s)}\sigma_{\varphi,\beta}^{(s)} + \sigma_{\pi,\beta}^{(s)}\sigma_\varphi^{(s)}\right)x_\beta,$$

$$T_2 = l_{\alpha_1,\,\rho\tau}V_{\tau\varphi}\sum_s\left(\sigma_\varphi^{(s)}\sigma_{\alpha_2}^{(s)}\right)V_{\rho\pi}l_{\pi,\,\beta}x_\beta + \text{пер. } (1,\ 2),$$

$$T_3 = l_{\alpha_1,\,\sigma}V_{\sigma\pi}\sum_s\left(\sigma_{\pi,\,\tau}^{(s)}\sigma_{\alpha_2}^{(s)} + \sigma_\pi^{(s)}\sigma_{\alpha_2,\tau}^{(s)}\right)V_{\tau\rho}l_{\rho,\,\beta}x_\beta + \text{пер. } (1.2),$$

$$T_4 = l_{\alpha_1,\,\sigma}V_{\sigma\pi}l_{\alpha_2,\,\rho\tau}V_{\tau\varphi}\sum_s\left(\sigma_\pi^{(s)}\sigma_\varphi^{(s)}\right)V_{\rho\psi}l_{\psi,\,\beta}x_\beta + \text{пер. } (1,\ 2).$$

Здесь «пер. (1,2)» означает добавление таких же членов, но с переставленными индексами 1 и 2. Точки в (63) обозначают несущественные для нас члены, скажем, не зависящие от x_β. Часть спариваний обратилась в нуль, например, спаривание члена, содержащего $\sigma_{\alpha_1}^{(s)}$, с членом, содержащим $\sigma_{\tau,\,\beta}^{(s)}$, поскольку $l_{\alpha\tau,\,\beta} = 0$. Произведения типа $\sigma\sigma$ устраняем при помощи (53) и формулы $\sum\sigma_i^{(s)}\sigma_j^{(s)} = l_{ij} = -kT\,(l_{i,\,j} + l_{j,\,i})$. Выражение для T_1 принимает вид

$$\beta T_1 = l_{\alpha_1,\,\sigma}V_{\rho\pi}l_{\alpha_2,\,\rho}V_{\rho\varphi}\varepsilon_\pi\varepsilon_\varphi\varepsilon_\beta l_{\beta,\,\pi\varphi}x_\beta.$$

Вследствие формул $V_{\sigma\pi}\varepsilon_\pi = \varepsilon_\sigma V_{\pi\sigma}$, $l_{\alpha,\,\sigma}\varepsilon_\sigma = l_{\sigma,\,\alpha}\varepsilon_\alpha$ (см. (17), (18)) отсюда можно получить

$$\beta T_1 = \varepsilon_{\alpha_1}\varepsilon_{\alpha_2}\varepsilon_\beta\int V_{\pi\sigma}(t_{13})\,l_{\sigma,\,\alpha_1}V_{\varphi\rho}(t_{23})\,l_{\rho,\,\alpha_2}l_{\beta,\,\pi\varphi}x_\beta(t_3)\,dt_3 =$$

$$= \varepsilon_{\alpha_1}\varepsilon_{\alpha_2}\varepsilon_\beta\int x_\beta(t_3)\,l_{\beta,\,\pi\varphi}V_{\pi\sigma}(-t_{31})\,V_{\varphi\rho}(-t_{23})\,l_{\sigma,\,\alpha_1}l_{\rho,\,\alpha_2}\,dt_3 = -x_3\Phi_{3,12}^{\text{в}}.$$

Здесь принят во внимание вид функции (49) и определение (60) временного сопряжения. Далее, нетрудно видеть, что входящее в T_2 выражение

$$-l_{\alpha_1,\rho\tau}V_{\tau\varphi}\,(l_{\varphi,\,\alpha_2} + l_{\alpha_2,\,\varphi})\,V_{\rho\pi}l_{\pi,\,\beta}x_\beta$$

содержит в себе функцию $\Phi_{\alpha_1,\,\alpha_2\beta}x_\beta$. Поэтому (63) можно записать так:

$$\beta\,\langle F_{\alpha_1},\ F_{\alpha_2}\rangle_x = \left(\Phi_{\alpha_1,\,\alpha_2\beta} + \Phi_{\alpha_2,\,\alpha_1\beta} - \Phi_{\beta,\,\alpha_1\alpha_2}^{\text{в}}\right)x_\beta + R, \qquad (15.64)$$

где R обозначает сумму остальных членов:

$$R = -l_{\alpha_1,\,\sigma}K_{\sigma\varphi}l_{\alpha_2,\varphi\tau}V_{\tau\rho}l_{\rho,\,\beta}x_\beta + \text{пер } (1,\ 2);$$

$$\|K_{\sigma\varphi}(i\omega)\| = \widehat{V}^{\text{т}}(-i\omega) + \widehat{V}(i\omega) + \widehat{V}(i\omega)\,\|l_{\sigma,\,\varphi} + l_{\varphi,\,\sigma}\|\,\widehat{V}^{\text{т}}(-i\omega). \qquad (15.65)$$

Здесь «т» обозначает транспонирование матрицы, т. е. замену $\sigma \rightleftarrows \varphi$, а $\widehat{K}(i\omega)$ и $\widehat{V}(i\omega)$ определяются равенствами

$$\widehat{K}(i\omega) = \int\exp(-i\omega t_{12})\,\widehat{K}(t_{12})\,dt_{12},$$

$$\widehat{V}(i\omega) = \int\exp(-i\omega t_{12})\,\widehat{V}(t_{12})\,dt_{12}.$$

В правой части (65) поочередно выписаны члены, происходящие из T_2, T_3, T_4. Данное выражение можно записать в виде

$$\hat{K}(i\omega) = \hat{V}(i\omega)\{[\hat{V}(i\omega)]^{-1} + [\hat{V}^{\mathrm{T}}(-i\omega)]^{-1} + \hat{L}_2 + \hat{L}_2^{\mathrm{T}}\}\hat{V}^{\mathrm{T}}(-i\omega).$$

Нетрудно убедиться, что выражение в фигурных скобках обращается в нуль в случае матрицы $\hat{V}(i\omega) = (i\omega - \hat{L}_2)^{-1}$, соответствующей формуле (50) при $\hat{U}_2 = 1$. Итак, остаточные члены исчезают, так что из (64) и первого равенства (58) получаем (59). Кроме (59), трехиндексные функции Ф... удовлетворяют еще соотношению

$$\beta^2\Phi_{123} = \Phi_{1,23} - \Phi^{\text{в}}_{1,23} + \Phi_{2,34} - \Phi^{\text{в}}_{2,34} + \Phi_{3,12} - \Phi^{\text{в}}_{3,12}. \qquad (15.66)$$

Демонстрация его справедливости в случае уравнения (56) более трудоемка и мы ее не будем приводить.

6. Общее определение функций Ф ... Пусть уравнению (2), записанному для средних $A_\alpha = \langle B_\alpha\rangle$, соответствует стохастическое уравнение

$$\dot{B}_\alpha(t) = -F_\alpha[t, \Xi, x(B)], \quad \text{т. е.} \quad B_1 = -F_1[\Xi, x(B)], \qquad (15.67)$$

где $\Xi(t)$ — набор каких-то случайных функций. Уравнение (67) устанавливает корреляции между $B(t)$ и $\Xi(t)$. Рассмотрим теперь выражение $F_1[\Xi, x]$ до подстановки его в (67). При этом корреляции между $B(t)$ и $\Xi(t)$ еще не установились и траекторию $x(t)$ можно считать независимым аргументом функционала. Ее можно зафиксировать без искажения статистических свойств шумов $\Xi(t)$. После фиксации $x(\cdot)$ можно найти корреляторы

$$\langle F_1[\Xi, x], \ldots, F_m[\Xi, x]\rangle_x = \Psi_{1\ldots m}[x], \qquad m = 1, 2, \ldots \qquad (15.68)$$

Функции $\Phi_{1\ldots m,(m+1)\ldots(m+n)}$ определяются как коэффициенты разложения этих корреляторов в функциональный ряд Тейлора:

$$\Psi_{1\ldots m}[x(t)] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\Phi_{1\ldots m,(m+1)\ldots(m+n)}x_{m+1}\ldots x_{m+n}. \qquad (15.69)$$

Рассмотренные ранее функции $\Phi_{1,2}$, Φ_{12}, $\Phi_{1,23}$, $\Phi_{12,3}$, Φ_{123} подходят под данное определение.

Для заданного случайного процесса $\{B_\alpha(t)\}$ возможно много различных стохастических представлений (67) и различных выражений $F_1[\Xi, x]$. Однако при разных представлениях мы должны иметь те же самые функции Ф... Простейшее стохастическое представление можно записать в виде

$$\dot{B}_1 = -\Psi_1[x] - \sum_s \int S^{(s)}_{1t}[x]\,\xi^{(s)}(t)\,dt, \qquad (15.70)$$

причем по аналогии с (П7.5) будем иметь

$$\Psi_{1\ldots m}[x] = \sum_s \int S^{(s)}_{1t}[x]\ldots S^{(s)}_{mt}[x]\,dt, \qquad m \geqslant 2. \qquad (15.71)$$

Случайные функции $\xi^{(s)}(t)$ предполагаются независимыми, имеющими нулевое среднее значение и корреляторы

$$\left\langle \xi^{(s_1)}(t_1),\ \ldots,\ \xi^{(s_m)}(t_m)\right\rangle = \delta_{s_1\ldots s_m}\delta(t_1,\ \ldots,\ t_m),$$

где $\delta_{s_1\ldots s_m} = \delta_{s_1 s_2}\ \ldots\ \delta_{s_1 s_m}$, $\delta(t_1,\ \ldots,\ t_m) = \delta(t_{12})\ \ldots\ \delta(t_{1m})$.

Универсальные соотношения, связывающие функции $\Phi_{\ldots}$, будем называть ФДС первого рода. Приведенные ранее формулы (24), (44), (59), (66) служат примерами таких соотношений. Эти соотношения служат обобщением на немарковский случай соотношений (10.11), (10.10), (10.13), (10.14) марковской теории, причем очевидна аналогия этих соотношений. Если формулы (67)—(69) применять к марковскому процессу, то правая часть (70) должна безынерционно зависеть от $x(t_1)$, т. е. функционалы $S_1^{(s)}[x]$ должны быть такими:

$$S_{1t}^{(s)}[x] \equiv S^{(s)}_{\alpha_1 t_1 t}[x] = -\sigma^{(s)}_{\alpha_1}(x(t_1))\,\delta(t_1 - t). \tag{15.72}$$

При этом стохастическое выражение (70) можно понимать, скажем, в смысле (П7.3). Из (72) и (71) будем иметь

$$\begin{gathered}\Psi_{\alpha_1 t_1\ \ldots\ \alpha_m t_m}[x] = (-1)^m \varkappa_{\alpha_1\ \ldots\ \alpha_m}(x(t_1))\,\delta(t_1,\ \ldots,\ t_m),\\ \Phi_{\alpha_1\ \ldots\ \alpha_m,\ \beta_1\ \ldots\ \beta_n}(t_1,\ \ldots,\ t_{m+n}) =\\ = (-1)^m\, l_{\alpha_1\ \ldots\ \alpha_m,\ \beta_1\ \ldots\ \beta_n}\,\delta(t_1,\ \ldots,\ t_{m+n}).\end{gathered} \tag{15.73}$$

При этом соотношения (24) и др. перейдут в (10.11) и др. Поэтому можно сказать, что полученные в п. 10.2 соотношения есть ФДС первого рода для случая марковских процессов.

Из принципа соответствия соотношений немарковской и марковской теории можно заключить, что должны иметь место аналогичные соотношениям (10.22)—(10.25) четырехиндексные формулы

$$\begin{aligned}\beta\Phi_{12,\ 34} &= \Phi_{1,\ 234} + \Phi_{2,\ 134} + C_{12,\ 34}, \quad C_{12,\ 34} = C^{\text{в}}_{34,\ 12},\\ \beta^2\Phi_{123,\ 4} &= \Phi_{1,\ 234} + \Phi_{2,\ 134} + \Phi_{3,\ 124} + \Phi^{\text{в}}_{4,\ 123} + \\ &\qquad + C_{12,\ 34} + C_{13,\ 24} + C_{23,\ 14},\\ \beta^3\Phi_{1234} &= P_{(1234)}\Phi_{12,\ 34} + C_{12,\ 34} + C_{13,24} + C_{23,\ 14} + \text{в. с.},\end{aligned} \tag{15.74}$$

где $P_{(1234)}$ обозначает сумму (содержащую 4 члена) по циклическим перестановкам индексов 1, 2, 3, 4, а в. с. означает прибавление временно-сопряженных членов $\Phi^{\text{в}}_{1,\ 234}$, $C^{\text{в}}_{12,\ 34}$ и др.

В (74) $C_{12,34}$ есть диссипационно-неопределяемая функция, т. е. функция, которую нельзя получить, зная только $\Phi_{1,234}$. Она определяется функцией $\Phi_{12,34}$. Исключая $C_{12,34}$ из (74), будем иметь три равенства.

К ФДС 1-го рода мы еще вернемся в § 19. Там будет установлена связь этих соотношений с ФДС 2-го рода.

7. Производящий функционал и производящее равенство. Определим производящий функционал $\Pi\,[y(\cdot),\ x(\cdot)]$, аргументами которого являются функции $x_1 \equiv x_{\alpha_1}(t_1)$, $y_1 \equiv y_{\alpha_1}(t_1)$, следующим образом:

$$\Pi[y,\ x] =$$
$$= \sum_{\substack{m\geqslant 1\\ n\geqslant 0}} \frac{1}{m!\,n!}(kT)^{-m+1}\,\Phi_{1\,\ldots\, m,\,(m+1)\,\ldots\,(m+n)}\,y_1\ \ldots\ y_m x_{m+1}\ \ldots\ x_{m+n} \tag{15.75}$$

или, если учесть (69),

$$\Pi[y,\ x] = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!}(kT)^{-m+1}\,\Psi_{1\,\ldots\,m}[x]\,y_1\ \ldots\ y_m. \tag{15.76}$$

Из (75) видно, что функции $\Phi\ldots$ можно получить из производящего функционала функциональным дифференцированием в нулевой точке. Учитывая (73), а также (5.31) и (10.5), нетрудно получить, что в марковском случае производящий функционал связан с изображением кинетического потенциала по формуле

$$\Pi[y,\ x] = \int R\,[-y(t),\ x(t)]\,dt. \tag{15.77}$$

Естественно ожидать, что благодаря применимости равновесных распределений и обратимости во времени функционал (75) удовлетворяет некоторому производящему равенству, которое является обобщением на немарковский случай равенства (6.33). Используя принцип аналогии соотношений немарковской и марковской теории, а также формулу (77), нетрудно сообразить, что производящее равенство должно иметь вид

$$\Pi[y - x,\ x] = \Pi[-y^{\text{в}},\ x^{\text{в}}], \tag{15.78}$$

где, как и ранее, «в» обозначает операцию временного сопряжения:

$$x_{\alpha_1}(t_1)^{\text{в}} = \varepsilon_{\alpha_1} x_{\alpha_1}(-t_1).$$

Из (78) можно получить все ФДС первого рода. При этом следует учитывать равенства типа

$$\Phi_{1\,\ldots\,(m+n)}\,y_1^{\text{в}}\ \ldots\ y_m^{\text{в}} x_{m+1}^{\text{в}}\ \ldots\ x_{m+n}^{\text{в}} =$$
$$= \Phi^{\text{в}}_{1\,\ldots\,(m+n)}\,y_1\ \ldots\ y_m x_{m+1}\ \ldots\ x_{m+n}.$$

Когда симметрия во времени отсутствует, вместо (78) следует брать более слабое равенство

$$\Pi\,(-x,\ x) = 0 \tag{15.79}$$

(ср. с (5.28)).

В этом случае соотношение взаимности (24) не обязано выполняться, соотношение (44) сохраняет свое значение, вместо трехиндексных соотношений (59), (66) имеет место лишь одно соотношение

$$\beta^2\Phi_{123} = \beta\Phi_{12,\,3} + \beta\Phi_{13,\,2} + \beta\Phi_{23,\,1} - \Phi_{1,\,23} - \Phi_{2,\,13} - \Phi_{3,\,12}. \tag{15.80}$$

Одно соотношение остается и в кубическом случае.

8. H-теорема немарковской теории. Зададимся детерминированным начальным условием

$$A_\alpha(t_0) = A_\alpha^{\text{н}}. \tag{15.81}$$

Пусть траектория $A(t)$ является решением уравнения

$$\dot{A}_\alpha = -\Psi_\alpha[x(A(t))\,\vartheta(t-t_0)], \tag{15.82}$$

аналогичного (2), с начальным условием (81). Появление здесь обрезающей функции (38) связано с тем, что значения $A(t)$ при $t < t_0$ не определены. Зададимся некоторым временем $t_1 > t_0$ и рассмотрим приращение свободной энергии

$$\Delta F = F(A(t_1)) - F(A(t_0)).$$

Его можно записать в виде интеграла

$$\Delta F = \int_{t_0}^{t_1} \frac{\partial F}{\partial A}\dot{A}\,dt = \int_{t_0}^{t_1} x(A(t))\,\dot{A}(t)\,dt \tag{15.83}$$

(использовано (5.30)). Подставляя в правую часть формулу (82) и обозначая

$$\tilde{x}(t) = \begin{cases} x(A(t)) & \text{при} \quad t_0 < t < t_1, \\ 0 & \text{при} \quad t < t_0 \text{ или } t > t_1, \end{cases} \tag{15.84}$$

можно представить (83) в таком коротком виде:

$$\Delta F = -\Psi_1[\tilde{x}]\,\tilde{x}_1. \tag{15.85}$$

H-теорема утверждает следующее: из равенства (79) вытекает, что

$$\Delta F \leqslant 0. \tag{15.86}$$

Доказательство. Полагая аргументную функцию в (79) равной функции (84), имеем

$$\Pi(-\tilde{x}, \tilde{x}) = 0. \tag{15.87}$$

В формуле (68) в качестве x также возьмем $\tilde{x}$. Производя суммирование в соответствии с (76) и (68), получаем

$$\Pi(y, \tilde{x}) = kT\sum_{m=1}^{\infty}\frac{\beta^m}{m!}\langle y_1F_1[\Xi, \tilde{x}], \ldots, y_mF_m[\Xi, \tilde{x}]\rangle_{\tilde{x}}.$$

Отсюда в силу формул типа (1.6), (1.2) находим

$$\Pi(y, \tilde{x}) = kT\ln\langle\exp\{\beta y_1F_1[\Xi, \tilde{x}]\}\rangle_{\tilde{x}}.$$

Полагая здесь $y = -\tilde{x}$ и учитывая (87), будем иметь

$$\ln\langle\exp\{-\beta\tilde{x}_1F_1[\Xi, \tilde{x}]\}\rangle_{\tilde{x}} = 0, \quad \langle\exp\{-\beta\tilde{x}_1F_1[\Xi, \tilde{x}]\}\rangle_{\tilde{x}} = 1.$$

Это равенство можно записать в виде

$$\langle\beta\tilde{x}_1F_1[\Xi, \tilde{x}]\rangle_{\tilde{x}} = \\ = \langle\exp\{-\beta\tilde{x}_1F_1[\Xi, \tilde{x}]\} + \beta\tilde{x}_1F_1[\Xi, \tilde{x}] - 1\rangle_{\tilde{x}}, \tag{15.88}$$

причем в силу (68) среднее $\langle F_1 [\Xi, \tilde{x}]\rangle_{\tilde{x}}$ совпадает с $\Psi_1(\tilde{x})$. Поскольку функция $e^{-z} + z - 1$ неотрицательна, в (88) правая часть равенства неотрицательна, так что $\beta \tilde{x}_1 \Psi_1(\tilde{x}) \geqslant 0$. В силу (85) это неравенство дает (86).

Неравенство (86) соответствует энергетическому варианту теории. В энтропийном варианте мы имели бы неравенство $\Delta S \geqslant 0$. Приведенная Н-теорема служит обобщением теоремы из п. 14.3 на немарковский случай.

§ 16. Определение адмитансов и вспомогательные формулы

1. Внешние силы и адмитансы. Рассматриваемые до сих пор силы x_α, сопряженные с внутренними параметрами $B_\alpha(z)$, были воображаемыми и рассматривались как функции от средних значений $A_\alpha = \langle B_\alpha \rangle$ внутренних параметров. Переход от A к x и обратно являлся просто заменой переменных. Теперь предположим, что на систему S действуют реальные внешние сиды $h_\alpha(t)$, переменные во времени и являющиеся независимыми величинами. Эти силы, в свою очередь, сопряжены с $B_\alpha(z)$. Способ введения сил уточняется введением зависящего от них гамильтониана

$$\mathscr{H}(z, h(t)) = \mathscr{H}_0(z) - \sum_{\alpha=1}^{r} B_\alpha(z) h_\alpha(t) \equiv \mathscr{H}_0(z) + V. \tag{16.1}$$

Здесь $\mathscr{H}_0(z)$ — не зависящий от времени гамильтониан, задающий эволюцию системы при нулевых силах, $h(t) \equiv 0$. До сих пор мы считали, что рассматриваемая система эволюционирует при отсутствии сил, теперь будем считать, что она эволюционирует в соответствии с гамильтонианом (1), т. е. что ее эволюция задается уравнениями Гамильтона с гамильтонианом (1). При этом характеристики процесса $\{B_\alpha(t)\}$ будут зависеть от $h_\alpha(t)$. В частности, среднее значение $A_\alpha(t) = \langle B_\alpha(t) \rangle$ будет функционалом от $h_\alpha(t)$. Разлагая этот функционал в функциональный ряд Тейлора, будем иметь

$$A_{\alpha_1}[t_1, h] = A^0_{\alpha_1} + \int G_{\alpha_1, \alpha_2}(t_1; t_2) h_{\alpha_2}(t_2)\, dt_2 + \\ + \frac{1}{2} \int G_{\alpha_1, \alpha_2\alpha_3}(t_1; t_2, t_3) h_{\alpha_2}(t_2) h_{\alpha_3}(t_3)\, dt_2\, dt_3 + \cdots, \tag{16.2}$$

причем

$$G_{\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_m}(t_1; t_2, \ldots, t_m) = \frac{\delta^{m-1} A_{\alpha_1}[t_1, h]}{\delta h_{\alpha_2}(t_2) \ldots \delta h_{\alpha_m}(t_m)} \quad \text{при } h(t) \equiv 0. \tag{16.3}$$

Функции (3) будем называть адмитансами.

Обозначая, как и в предыдущем параграфе, каждую пару (α_j, t_j) одним индексом j, разложение (2) при равных нулю равновесных средних A^0_α можно записать в более короткой форме:

$$A_1 = G_{1,2} h_2 + {}^1/_2 G_{1,23} h_2 h_3 + {}^1/_6 G_{1,234} h_2 h_3 h_4 + \cdots \tag{16.4}$$

Из (3) видно, что адмитансы симметричны по индексам, стоящим после запятой, например,

$$G_{1,23}=G_{1,32}, \quad G_{1,234}=G_{1,342}=G_{1,432}. \tag{16.5}$$

Аналогичным свойством будут обладать и другие вводимые в дальнейшем функции. Далее из соображений причинности следует, что

$$G_{1,\,2\,\ldots\,m}=0 \quad \text{при} \quad t_1<\max(t_2,\ \ldots,\ t_m). \tag{16.6}$$

Наряду с адмитансами (3) можно ввести видоизмененные адмитансы

$$Y_{1,\,2\,\ldots\,m}=\frac{\partial}{\partial t_1}G_{1,\,2\,\ldots\,m}\equiv p_1G_{1,\,2\,\ldots\,m}. \tag{16.7}$$

В некоторых случаях пользоваться этими адмитансами предпочтительнее. Дифференцируя (4) по времени t_1, при учете (7) будем иметь

$$J_1=Y_{1,2}h_2+{}^1\!/_2Y_{1,23}h_2h_3+{}^1\!/_6Y_{1,234}h_2h_3h_4+\cdots \tag{16.8}$$

Это видоизмененная форма равенства (4). Входящие в него производные $J_1=(\partial/\partial t_1)\,A_1$, а также неусредненные производные $J_1=(\partial/\partial t_1)\,B_1$ будем называть потоками. Видоизмененные адмитансы (7), естественно, удовлетворяют условиям причинности, аналогичным (6).

2. Адмитансы в спектральном представлении. Если в формулах (4), (15.4), (15.59) и др. под индексами 1, 2, ... понимаются пары $(\alpha_1,\ t_1)$, $(\alpha_2,\ t_2)$, ..., то будем говорить, что эти формулы взяты во временном представлении. Под этими индексами, однако, можно понимать также $(\alpha_1,\ \omega_1)$, $(\alpha_2,\ \omega_2)$, ..., что соответствует спектральному представлению. Формулы, записанные при помощи числовых индексов, не меняются при изменении представления подобно тому, как не меняются при изменении представления основные формулы квантовой механики. Чтобы имелась такая инвариантность, переход к другому представлению должен совершаться согласованным способом, к описанию которого мы переходим.

Интеграл $-\int V\,dt$ от вычитаемого члена в (1) коротко записывается так: h_1B_1. Излагаемая теория инвариантна относительно невырожденных линейных преобразований (не обязательно действительных):

$$B_1\rightarrow\Lambda_1^2B_2. \tag{16.9}$$

Чтобы выражение B_1h_1 было инвариантным, вектор h_1 должен быть контравариантным, если вектор B_1 считать ковариантным. Его лучше записывать h^1, а не h_1. Вектор x_2 в формуле (15.4) и др. также лучше писать x^2. (Форма записи h_1, x_1 применена выше только потому, что верхний индекс можно спутать со степенью.) При преобразовании (9) контравариантные векторы преобразуются так:

$$h^1\rightarrow h^2\Delta_2^1=(\Delta_2^1)^{\mathrm{T}}\,h^2, \tag{16.10}$$

где $\Delta_2^1\Lambda_1^3=I_2^3$; I_2^3 — тождественный оператор. Адмитансы являются при этом ковариантными тензорами. В теории присутствуют также и контравариантные тензоры: импедансы $Q^{1,2\ldots m}$, $Z^{1,2\ldots m}$, которые будут введены в § 20.

Примером преобразования (9) является переход к временным спектрам:

$$B_1 \equiv B_{\alpha_1}(\omega_1) = (2\pi)^{-1/2} \int \exp(-i\omega_1 t_1) B_{\alpha_1}(t_1)\, dt_1, \tag{16.11}$$

а также переход к пространственно-временным спектрам:

$$B_1 \equiv B_{j_1}(\boldsymbol{k}_1, \omega_1) = (2\pi)^{-2} \int \exp(-i\omega_1 t_1 + i\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{r}_1) B_{j_1}(\boldsymbol{r}_1, t_1)\, d\boldsymbol{r}_1\, dt_1 \tag{16.12}$$

(см. приложение 6).

Последний применим в том случае, когда среди α есть радиус-вектор $\boldsymbol{r}$ ($\alpha = (j, \boldsymbol{r})$). Преобразования (11), (12) выбраны унитарными. При этом (в случае 11)) преобразование (10) контравариантного вектора будет таким:

$$h^1 \equiv h^{\alpha_1}(\omega_1) = (2\pi)^{-1/2} \int \exp(i\omega_1 t_1) h^{\alpha_1}(t_1)\, dt_1. \tag{16.13}$$

Адмитансы как ковариантные тензоры должны преобразовываться так:

$$G_{1,\,2\,\ldots\,m} \equiv G_{\alpha_1,\,\alpha_2\,\ldots\,\alpha_m}(\omega_1, \ldots, \omega_m) =$$
$$= (2\pi)^{-m/2} \int \exp(-i\omega_1 t_1 - \cdots - i\omega_m t_m) G_{\alpha_1,\,\alpha_2\,\ldots\,\alpha_m} \times$$
$$\times (t_1, \ldots, t_m)\, dt_1 \ldots dt_m. \tag{16.14}$$

Формула (4), точнее, формула

$$A_1 = G_{1,2}h^2 + {}^1/_2 G_{1,23}h^2h^3 + \cdots \tag{16.15}$$

и другие формулы при переходе к спектрам, как и при прочих преобразованиях (9), остается инвариантной. Если (15) записать подробно, то будем иметь в спектральном представлении:

$$A_\alpha(\omega_1) = \int G_{\alpha,\beta}(\omega_1;\ \omega_2) h^\beta(\omega_2)\, d\omega_2 +$$
$$+ {}^1/_2 \int G_{\alpha,\beta\gamma}(\omega_1;\ \omega_2, \omega_3) h^\beta(\omega_2) h^\gamma(\omega_3)\, d\omega_2\, d\omega_3 + \cdots$$

Контравариантный тензор, скажем, $Q^{1,2}$ в соответствии с (13) в спектральном представлении вводится так:

$$Q^{1,\,2} = (2\pi)^{-1} \int \exp(i\omega_1 t_1 + i\omega_2 t_2) Q^{\alpha_1,\,\alpha_2}(t_1, t_2)\, dt_1\, dt_2. \tag{16.16}$$

Известно, что верхние индексы можно опускать при помощи метрического тензора g_{12}:

$$h_1 = g_{12}h^2, \quad Q_{12} = g_{13}g_{24}Q^{34}. \tag{16.17}$$

В спектральном представлении (11), (13) в роли метрического тензора выступает тензор

$$g_{12} = \delta_{\alpha_1\alpha_2}\delta(\omega_1 + \omega_2), \tag{16.18}$$

т. е. оператор изменения знака у частот или, иначе говоря, оператор комплексного сопряжения. В самом деле, если поменять знаки частот в правой части, то преобразование (13) примет такой же вид, как и (11), а (16) перейдет в равенство

$$Q_{1,\,2} = (2\pi)^{-1} \int \exp(-i\omega_1 t_1 - i\omega_2 t_2)\, Q_{\alpha_1,\,\alpha_2}(t_1,\ t_2)\, dt_1\, dt_2 \qquad (16.19)$$

типа (14).

Поскольку $G_{1,\,2\,\ldots\,m}$ (и $Q_{1,\,2\,\ldots\,m}$) во временном представлении зависят лишь от разности времен $t_k - t_l \equiv t_{kl}$, спектр (14) имеет вид

$$G_{\alpha_1,\,\alpha_2\,\ldots\,\alpha_m}(\omega_1,\ \ldots,\ \omega_m) = \\ = G'_{\alpha_1,\,\alpha_2\,\ldots\,\alpha_m}(\omega_1,\ \ldots,\ \omega_{m-1})\, \delta(\omega_1 + \cdots + \omega_m), \qquad (16.20)$$

где

$$G'_{\alpha_1,\,\alpha_2\,\ldots\,\alpha_m}(\omega_1,\ \ldots,\ \omega_{m-1}) = \\ = (2\pi)^{1-m/2} \int \exp(-i\omega_1 t_{1m} - \cdots - i\omega_{m-1} t_{m-1,\,m}) \times \\ \times G_{\alpha_1,\,\alpha_2\,\ldots\,\alpha_m}(t_1,\ \ldots,\ t_m)\, dt_{1m}\ \ldots\ dt_{m-1,\,m}.$$

Поскольку $G_{1,\,2\,\ldots\,m}$ можно представить в виде

$$G_{\alpha_1,\,\alpha_2\,\ldots\,\alpha_m}(t_1,\ \ldots,\ t_m) = \\ = P_{2\,\ldots\,m} G_{\alpha_1,\,\alpha_2\,\ldots\,\alpha_m}(t_1,\ \ldots,\ t_m)\, \eta(t_1,\ \ldots,\ t_m),$$

где $P_{2\,\ldots\,m}$ обозначает суммирование по всем перестановкам индексов $2, \ldots, m$, число которых равно $(m-1)!$, а $\eta(t_1, \ldots, t_m) = \eta(t_{12})\, \eta(t_{23}) \ldots \eta(t_{m-1,\,m})$, $\eta(t) = \vartheta(t) = 1$ при $t > 0$, $\eta(t) = \vartheta(t) = 0$ при $t < 0$, формулу (20) можно записать так:

$$G_{\alpha_1,\,\alpha_2\,\ldots\,\alpha_m}(\omega_1,\ \ldots,\ \omega_m) = \\ = P_{2\,\ldots\,m}\, g'_{\alpha_1,\,\alpha_2\,\ldots\,\alpha_m}(\omega_1,\ \ldots,\ \omega_{m-1})\, \delta(\omega_1 + \cdots + \omega_m), \qquad (16.21)$$

причем

$$g'_{\alpha_1,\,\alpha_2\,\ldots\,\alpha_m}(\omega_1,\ \ldots,\ \omega_{m-1}) = \\ = (2\pi)^{1-m/2} \int \exp(-i\omega_1 t_{1m} - \cdots - i\omega_{m-1} t_{m-1,\,m}) \times \\ \times G_{\alpha_1,\,\alpha_2\,\ldots\,\alpha_m}(t_1,\ \ldots,\ t_m)\, \eta(t_1,\ \ldots,\ t_m)\, dt_{1m}\ \ldots\ dt_{m-1,\,m}. \qquad (16.22)$$

Аналогично этому из (19) имеем, в частности,

$$Q_{1,\,2} = q'_{\alpha_1,\,\alpha_2}(\omega_1)\, \delta(\omega_1 + \omega_2), \qquad (16.23)$$

где

$$q'_{\alpha_1,\,\alpha_2}(\omega_1) = \int \exp(-i\omega_1 t_{12})\, Q_{\alpha_1,\,\alpha_2}(t_1,\ t_2)\, dt_{12}.$$

Если учесть вторую формулу (17), из (23) получим такой вид контравариантного тензора в спектральном представлении:

$$Q^{1,\,2} = q'_{\alpha_1,\,\alpha_2}(-\omega_1)\, \delta(\omega_1 + \omega_2). \qquad (16.24)$$

Функции (22), входящие в (21), как и аналогичные функции для видоизмененных адмитансов и импедансов, удовлетворяют соотношениям Крамерса—Кронига по каждой из переменных $\omega'_i = \sum_{j=1}^{i} \omega_j$, $i = 1, \dots, m-1$. Эти соотношения выводятся тем же способом, что и в линейной теории. Указанная зависимость ω'_i от ω_j получается благодаря представлению интеграла, входящего в правую часть (22), в виде

$$\int \exp(-i\omega'_1 t_{12} - i\omega'_2 t_{23} - \cdots - i\omega'_{m-1} t_{m-1,\, m})\, \eta(t_{12})\, \eta(t_{23}) \dots$$
$$\dots \eta(t_{n-1,\, m})\, G_{\alpha_1,\, \alpha_2 \dots \alpha_m}(t_1, \dots t_m)\, dt_{12} t_{23} \dots dt_{m-1,\, m}.$$

Соотношения типа Крамерса—Кронига в этой книге не используются, поэтому выписывать их, а тем более доказывать, мы не будем.

3. Переход к квантовому случаю. До сих пор мы рассматривали неквантовый случай. Теперь в целях общности будем вести рассмотрение на квантовом уровне, пользуясь понятиями и формулами квантовой теории. Из квантовых результатов, как известно, можно получить неквантовые, если постоянную Планка $\hbar$ устремить к нулю.

В квантовой теории вместо динамических переменных $z = (q, p)$ и функций от них выступают некоммутирующие объекты — операторы. Поэтому внутренние параметры $B_\alpha = B_\alpha(z)$ теперь следует считать операторами $\hat{B}_\alpha$ (операторы первое время будем отмечать крышечкой). Их средние значения

$$A_\alpha = \langle \hat{B}_\alpha \rangle = \operatorname{Tr}(\hat{B}_\alpha \hat{\rho}) \tag{16.25}$$

носят обычный числовой характер (являются c-числами). Вместо формулы (1) в квантовом случае будем иметь равенство

$$\hat{\mathscr{H}}(t) = \hat{\mathscr{H}}_0 - \sum_{\alpha=1}^{r} \hat{B}_\alpha h_\alpha(t). \tag{16.26}$$

Внешние силы $h_\alpha(t)$ предполагаются c-числами.

Формулы (2)—(6) при переходе к квантовому случаю не подвергаются никакому изменению.

Гамильтониан (26) определяет временную эволюцию операторов в представлении Гейзенберга. В представлении Шредингера операторы $\hat{B}_\alpha$ и прочие операторы динамического типа не изменяются, а изменяется со временем лишь входящая в (25) матрица плотности $\hat{\rho}$. Она удовлетворяет квантовому уравнению Лиувилля

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\{\hat{\mathscr{H}}(t)\hat{\rho}(t) - \hat{\rho}(t)\hat{\mathscr{H}}(t)\} \equiv -\frac{i}{\hbar}[\hat{\mathscr{H}}(t), \hat{\rho}(t)].$$

Решение этого уравнения при фиксированной матрице $\rho(t_0)$ имеет вид

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}_{tt_0}\hat{\rho}(t_0)\hat{U}_{t_0 t}, \qquad t > t_0;$$

где $\hat{U}_{tt_0}$ — семейство матриц, удовлетворяющих уравнению

$$\frac{d}{dt}\hat{U}_{tt_0} = -\frac{i}{\hbar}\hat{\mathscr{H}}(t)\hat{U}_{tt_0}, \qquad t > t_0, \tag{16.27}$$

при условии $\hat{U}_{t_0t_0}=\hat{I}$ ($\hat{I}$ — тождественный оператор); $\hat{U}_{t_0t}=\hat{U}^{\dagger}_{tt_0}$ (значок «†» обозначает эрмитово сопряжение).

Зависящие от времени операторы

$$\hat{D}(t)=\hat{U}_{t_0t}\hat{D}\hat{U}_{tt_0}, \qquad t>t_0, \tag{16.28}$$

соответствуют представлению Гейзенберга, при котором матрица плотности $\hat{\rho}$ не зависит от времени. При этом имеем

$$\langle\hat{D}(t)\rangle=\mathrm{Tr}\,(\hat{D}(t)\,\hat{\rho}(t_0))=\mathrm{Tr}\,(\hat{D}\hat{\rho}(t)),$$

т. е. в обоих представлениях среднее значение одно и то же.

Теперь введем операторы

$$\hat{V}_{tt_0}=\exp\left[\frac{i}{\hbar}\,\hat{\mathscr{H}}_0(t-t_0)\right]\hat{U}_{tt_0}, \qquad t>t_0. \tag{16.29}$$

Дифференцируя (29) и используя (27), будем иметь

$$\frac{d}{dt}\,\hat{V}_{tt_0}=\exp\left[\frac{i}{\hbar}\,\hat{\mathscr{H}}_0(t-t_0)\right]\left\{\frac{i}{\hbar}\,\hat{\mathscr{H}}_0-\frac{i}{\hbar}\,\hat{\mathscr{H}}(t)\right\}\hat{U}_{tt_0}.$$

Подставляя сюда (26) и вводя обозначение

$$\hat{B}^0_\alpha(t)=\exp\left[\frac{i}{\hbar}\,\hat{\mathscr{H}}_0(t-t_0)\right]\hat{B}_\alpha\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\,\hat{\mathscr{H}}_0(t-t_0)\right], \tag{16.30}$$

получим

$$\frac{d}{dt}\,\hat{V}_{tt_0}=\frac{i}{\hbar}\,\hat{B}^0_\alpha(t)\,h_\alpha(t)\,\hat{V}_{tt_0}. \tag{16.31}$$

Разрешая равенство (29) относительно U_{tt_0} и подставляя получаемое равенство в (28), будем иметь

$$\hat{D}(t)=\hat{V}_{t_0t}\hat{D}^0(t)\,\hat{V}_{tt_0}, \tag{16.32}$$

где $\hat{D}^0(t)$ определяется аналогично (30). Существенно, что операторы $\hat{D}^0(t)$, $\hat{B}^0_\alpha(t)$ не зависят от внешних сил $h(t)$; от них зависят лишь операторы (32).

Решение уравнения (31) при начальном условии $\hat{V}_{t_0t_0}=\hat{I}$ можно записать в форме упорядоченной экспоненты:

$$\hat{V}_{tt_0}=\overleftarrow{\exp}\left[\frac{i}{\hbar}\int\limits_{t_0}^{t}\hat{B}^0(t')\,h(t')\,dt'\right], \qquad t\geqslant t_0, \tag{16.33}$$

причем $\hat{V}_{t_0t}=\hat{V}^{\dagger}_{tt_0}$. Стрелка над exp указывает принцип, по которому упорядочиваются операторы $B^0(t')$: чем больше время t', тем левее стоит соответствующий ему оператор $B^0(t')$. Упорядоченную экспоненту можно также записать в виде предела

$$\hat{V}_{tt_0}=\lim_{n\to\infty}[\hat{I}+\hat{L}(t_{n-1})\,\Delta]\,[\hat{I}+\hat{L}(t_{n-2})\,\Delta]\ldots$$

$$\ldots[\hat{I}+\hat{L}(t_1)\,\Delta]\,[\hat{I}+\hat{L}(t_0)\,\Delta], \tag{16.34}$$

где $\Delta=(t-t_0)/n$, $t_j=t_0+j\Delta$, $\hat{L}(t_j)=(i/\hbar)\,\hat{B}^0(t_j)\,h(t_j)$.

4. Формулы для вариационных производных по внешним силам. Продифференцируем выражение (33) по $h\ (t_1)$. Будем иметь

$$\frac{\delta \widehat{V}_{tt_0}}{\delta h_{\alpha_1}(t_1)} = \widehat{V}_{tt_1} \frac{i}{\hbar} \widehat{B}^0_{\alpha_1}(t_1) \widehat{V}_{t_1 t_0}, \qquad t_0 < t_1 < t. \tag{16.35}$$

В том, что это так, легко убедиться, использовав (34). Принимая во внимание (35), найдем вариационную производную от гейзенберговского оператора (32):

$$\frac{\delta \widehat{D}\,(t)}{\delta h_1} = \frac{i}{\hbar} \{\widehat{V}_{t_0 t} \widehat{D}^0(t) \widehat{V}_{tt_1} \widehat{B}^0_1 \widehat{V}_{t_1 t_0} - \widehat{V}_{t_0 t_1} \widehat{B}^0_1 \widehat{V}_{t_1 t} \widehat{D}^0 \widehat{V}_{tt^0}\}.$$

Подставляя сюда тождества $\widehat{V}_{tt_1} = \widehat{V}_{tt_0} \widehat{V}_{t_0 t_1}$, $\widehat{V}_{t_1 t} = \widehat{V}_{t_1 t_0} \widehat{V}_{t_0 t}$ и используя формулу типа (32), получаем

$$\frac{\delta \widehat{D}\,(t)}{\delta h_1} = \frac{i}{\hbar} (\widehat{D}\,(t)\, \widehat{B}_1 - \widehat{B}_1 \widehat{D}\,(t)) \equiv \frac{i}{\hbar} [\widehat{D}\,(t),\ \widehat{B}_{\alpha_1}(t_1)] \quad \text{при } t > t_1. \tag{16.36}$$

Здесь в правой части стоят полные гейзенберговские операторы. Значение t_0 следует положить равным $-\infty$. Поскольку производная $\delta \widehat{D}\ (t)/\delta h_1$ равна нулю при $t_1 > t$, можно записать такое повсеместное равенство:

$$\frac{\delta \widehat{D}\,(t)}{\delta h_1} = \frac{i}{\hbar} [\widehat{D}\,(t),\ \widehat{B}_1]\, \eta\,(t - t_1), \tag{16.37}$$

где $\eta\ (\tau)$ — функция единичного скачка, совпадающая с (15.38).

Пусть теперь нам нужно найти производную $\delta^{m-1} \widehat{B}_1/\delta h_2 \ldots \delta h_m$. Предположим, что моменты времени $t_1, t_2, \ldots, t_m$ упорядочены так: $t_1 > t_2 > t_3 > \ldots > t_m$. Дифференцируя сначала по h_m, соответствующему более раннему времени t_m и применяя формулу (36) при $\widehat{D} \to \widehat{B}_1$, $\widehat{B}_1 \to \widehat{B}_m$, будем иметь

$$\frac{\delta B_1}{\delta h_m} = \frac{i}{\hbar} [\widehat{B}_1,\ \widehat{B}_m]. \tag{16.38}$$

Теперь продифференцируем (38) по h_{m-1}. В силу закона причинности $\widehat{B}_m$ не зависит от h_{m-1} при $t_{m-1} > t_m$, поэтому дифференцирование можно проводить так:

$$\frac{\delta^2 \widehat{B}_1}{\delta h_{m-1}\, \delta h_m} = \frac{i}{\hbar} \left[\frac{\delta \widehat{B}_1}{\delta h_{m-1}},\ \widehat{B}_m \right].$$

Еще раз применяя (36), будем иметь

$$\frac{\delta^2 \widehat{B}_1}{\delta h_{m-1}\, \delta h_m} = \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 [[\widehat{B}_1,\ \widehat{B}_{m-1}],\ \widehat{B}_m]. \tag{16.39}$$

Затем продифференцируем (39) по h_{m-2} и т. д. В последнюю очередь будем дифференцировать равенство для $\delta^{m-2} \widehat{B}_1/\delta h_3 \ldots \delta h_m$ по h_2, т. е. по силам, соответствующим самому позднему из времен $t_2, t_3, \ldots, t_m$. При этом производную $\delta/\delta h_2$ можно перевести внутрь всех коммутационных скобок и применить формулу (36) при $h_1 \to h_2$. В итоге будем иметь

$$\frac{\delta^{m-1}\hat{B}_1}{\delta h_2 \ldots \delta h_m} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^{m-1} [\ldots[[\hat{B}_1, \hat{B}_2], \hat{B}_3], \ldots, \hat{B}_m] \tag{16.40}$$

при $t_1 > t_2 > \ldots > t_m$.

Отметим, что дифференцирование в (40) можно было бы производить и в другом порядке. Используя функцию

$$\eta_{12\ldots m} = \eta(t_1, \ldots, t_m) = \eta(t_{12})\,\eta(t_{23}) \ldots \eta(t_{m-1,m}) = \begin{cases} 1 & \text{при } t_1 > t_2 > \ldots > t_m, \\ 0 & \text{в других местах,} \end{cases}$$

обозначим

$$g_{12\ldots m} = G_{1,2\ldots m}\eta_{12\ldots m}. \tag{16.41}$$

Подставляя сюда формулу (3), т. е. формулу

$$G_{1,2\ldots m} = \left\langle \frac{\delta^{m-1}\hat{B}_1}{\delta h_2 \ldots \delta h_m} \right\rangle_{h\equiv 0},$$

и учитывая (40), находим

$$g_{1,2\ldots m} = (i/\hbar)^{m-1} \langle[\ldots[[\hat{B}_1, \hat{B}_2], \hat{B}_3], \ldots, \hat{B}_m]\rangle_0 \eta_{12\ldots m}. \tag{16.42}$$

Итак, мы нашли (т. е. выразили через коммутаторы) функцию (41). Чтобы найти полную адмитансную функцию $G_{1,2\ldots m}$, следует учесть ее свойства симметрии (типа (5)) и причинности (6). Обозначим

$$V_{12\ldots m} = \langle[\ldots[[\hat{B}_1, \hat{B}_2], \hat{B}_3], \ldots, \hat{B}_m]\rangle_{h\equiv 0}. \tag{16.43}$$

Тогда общая формула будет иметь вид

$$G_{1,2\ldots m} = P_{2\ldots m}\,(i/h)^{m-1}\,V_{12\ldots m}\eta_{12\ldots m}. \tag{16.44}$$

Здесь $P_{2\ldots m}$ имеет тот же смысл, что и в (21). В (44) следует подставить равенство (43). Формула (44) была получена Бернардом и Калленом [1].

5. Формула для перестановки операторов под знаком усреднения при отсутствии внешних сил. В (42), (43) входит среднее значение при нулевых внешних силах. Мы считаем, что рассматриваемая система существует бесконечно долго, т. е. что все ее «начальные неравновесности» затухли. Поэтому неравновесные свойства процесса $\hat{B}(t)$ вызваны исключительно внешними силами $h(t)$. При нулевых внешних силах процесс $\hat{B}(t)$ будет равновесным. Следовательно, среднее (42), (43) есть равновесное среднее. Далее отметим, что при $h(t) \equiv 0$ гейзенберговские операторы (32) совпадают с операторами типа (30), которые отмечены нуликами. Поэтому в правой части (42) можно писать $\hat{B}^0_\alpha(t)$ вместо $\hat{B}_\alpha(t)$.

Равновесное среднее

$$\langle\hat{M}(t)\rangle_{h\equiv 0} = \langle\hat{M}^0(t)\rangle_0 = \mathrm{Tr}\,(\hat{M}^0(t)\,\hat{\rho}_0)$$

берется с равновесной матрицей плотности $\hat{\rho}_0$. В энергетическом варианте в качестве равновесной матрицы плотности следует взять квантовое распределение Гиббса

$$\hat{\rho}_0 = \exp\,[(F - \hat{\mathscr{H}}_0)/kT]. \qquad (16.45)$$

Рассмотрим равновесное среднее произведения двух операторов

$$\langle \hat{Q} D^0 \rangle_0 = \mathrm{Tr}\,(\hat{Q} D^0\,(t)\,\rho_0). \qquad (16.46)$$

Один из усредненных операторов заведомо зависит от времени по формуле

$$\hat{D}^0\,(t) = \exp\left[\,\frac{i}{\hbar}\,\hat{\mathscr{H}}_0\,(t - t_0)\right]\hat{D}\,(t_0)\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\,\mathscr{H}_0\,(t - t_0)\right] \qquad (16.47)$$

типа (30). Поскольку след обладает свойством

$$\mathrm{Tr}\,(\hat{Q}\hat{M}) = \mathrm{Tr}\,(\hat{M}\hat{Q}),$$

равенство (46) можно записать в виде

$$\langle \hat{Q}\hat{D}^0\,(t)\rangle_0 \equiv \mathrm{Tr}\,(\hat{Q}\hat{D}^0\,(t)\,\rho_0) = \mathrm{Tr}\,(\hat{D}^0\,(t)\,\hat{\rho}_0\hat{Q})$$

$(\hat{M} = \hat{D}^0\hat{\rho}_0)$. Подставляя сюда (45), легко убедиться, что последнему равенству можно придать вид

$$\langle \hat{Q}\hat{D}^0\,(t)\rangle_0 = \mathrm{Tr}\,(\rho_0\rho_0^{-1} D^0\,(t)\,\rho_0 Q) = \langle \hat{\tilde{D}}^0\,(t)\,Q\rangle_0, \qquad (16.48)$$

где

$$\tilde{D}^0\,(t) = \hat{\rho}_0^{-1}\hat{D}^0\hat{\rho}_0 = e^{\beta\hat{\mathscr{H}}_0}\hat{D}_0 e^{-\beta\hat{\mathscr{H}}_0} \qquad (16.49)$$

$(\beta^{-1} = kT)$. Учитывая (47), нетрудно понять, что выражение (49) можно записать в форме

$$\hat{\tilde{D}}^0\,(t) = \hat{D}^0\,(t - i\hbar\beta).$$

Разлагая $\hat{D}^0\,(t - i\hbar\beta)$ в ряд Тейлора по $-i\hbar\beta$, отсюда получаем

$$\hat{\tilde{D}}^0\,(t) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\,\frac{\partial^n\hat{D}^0\,(t)}{\partial t^n}\,(-i\hbar\beta)^n \equiv \exp\,(-i\hbar\beta p_D)\,\hat{D}^0\,(t). \qquad (16.50)$$

Здесь p_D — оператор дифференцирования $\partial/\partial t$, относящийся к $D^0\,(t)$. Подставляя (50) в (48), получаем такую формулу:

$$\langle \hat{Q}\hat{D}^0\,(t)\rangle_0 = \exp\,(-i\hbar\beta p_D)\,\langle \hat{D}^0\,(t)\,Q\rangle_0, \qquad (16.51)$$

которая пригодится в дальнейшем.

6. Следствие из найденной формулы. 1) Вычитая $\langle \hat{D}^0\,(t)\,\hat{Q}\rangle_0$ из обеих частей равенства (51), будем иметь

$$\langle[\hat{Q},\ \hat{D}^0\,(t)]\rangle_0 = [\exp\,(-i\hbar\beta p_D) - 1]\,\langle \hat{D}^0\,(t)\,\hat{Q}\rangle_0. \qquad (16.52)$$

Если это равенство разрешать относительно $\langle\hat{D}^0(t)\,\hat{Q}\rangle_0$, то получим

$$\langle\hat{D}^0(t)\,\hat{Q}\rangle_0 = -\Gamma^+(p_D)\langle[\hat{Q},\ \hat{D}^0(t)]\rangle_0, \tag{16.53}$$

где обозначено

$$\Gamma^+(p) = \exp(i\hbar\beta p)/[\exp(i\hbar\beta p) - 1]. \tag{16.54}$$

Нужно отметить, что момент $\langle\hat{D}^0(t)\,\hat{Q}\rangle_0$ определен формулой (53) не вполне однозначно. В правую часть (53) можно добавить некоторую постоянную, т. е. величину, не зависящую от t:

$$\langle\hat{D}^0(t)\,\hat{Q}\rangle_0 = \Gamma^+(p_D)\,\langle[\hat{D}^0(t),\ \hat{Q}]\rangle_0 + \mathrm{const}. \tag{16.55}$$

В самом деле, подействовав на обе части равенства (55) оператором $\exp(-i\hbar\beta p_D) - 1$, мы получим (52), поскольку

$$[\exp(-i\hbar\beta p_D) - 1]\,\mathrm{const} = 0.$$

Произведение равновесных средних $\langle\hat{D}^0(t)\rangle_0\,\langle\hat{Q}\rangle$ не зависит от t. Поэтому вместо (53) можно с равным успехом взять формулу для коррелятора

$$\langle\hat{D}^0(t),\ \hat{Q}\rangle_0 = \Gamma^+(p_D)\,\langle[\hat{D}^0(t),\ \hat{Q}]\rangle_0. \tag{16.56}$$

Если использовать равенство (53) и положить в нем $\hat{Q} = \hat{B}^0$, будем иметь такие равенства:

$$\langle\hat{D}^0\hat{B}^0\rangle_0 = \Gamma_D^+\langle[\hat{D}^0,\ \hat{B}^0]\rangle_0, \quad \langle B^0D^0\rangle_0 = \Gamma_D^-\langle[\hat{D}^0,\ \hat{B}^0]\rangle_0, \tag{16.57}$$

где

$$\Gamma_D^+ = \Gamma^+(p_D), \quad \Gamma_D^- = \Gamma_D^+ - 1 = [\exp(i\hbar\beta p_D) - 1]^{-1}. \tag{16.58}$$

2) Возьмем теперь среднее $\langle\hat{D}\hat{B}_1\hat{B}_2\rangle_0$. Здесь и дальше в этом параграфе нулики при операторах для краткости опускаем. Применяя первую формулу (57) при замене $\hat{B}$ на $\hat{B}_1\hat{B}_2$, будем иметь

$$\langle\hat{D}\hat{B}_1\hat{B}_2\rangle_0 = \Gamma_D^+\,\langle[\hat{D},\ \hat{B}_1\hat{B}_2]\rangle_0. \tag{16.59}$$

Коммутационные скобки обладают, как легко проверить, дистрибутивным свойством:

$$[\hat{D},\ \hat{B}_1\hat{B}_2] = [\hat{D},\ \hat{B}_1]\,\hat{B}_2 + \hat{B}_1\,[\hat{D},\ \hat{B}_2].$$

Пользуясь им, из (59) получаем

$$\langle\hat{D}\hat{B}_1\hat{B}_2\rangle_0 = \Gamma_D^+\,\{\langle[\hat{D},\ \hat{B}_1]\,B_2\rangle_0 + \langle\hat{B}_1\,[\hat{D},\ \hat{B}_2]\rangle_0\}. \tag{16.60}$$

Рассматривая среднее $\langle\hat{B}_1\hat{D}\hat{B}_2\rangle$, имеем тождество

$$\langle\hat{B}_1\hat{D}\hat{B}_2\rangle_0 = \langle\hat{D}\hat{B}_1\hat{B}_2\rangle_0 - \langle[\hat{D},\ \hat{B}_1]\,\hat{B}_2\rangle_0.$$

Если сюда подставить (60) и учесть (58), то найдем

$$\langle\hat{B}_1\hat{D}\hat{B}_2\rangle_0 = \Gamma_D^-\,\langle[\hat{D},\ \hat{B}_1]\,\hat{B}_2\rangle_0 + \Gamma_D^+\,\langle\hat{B}_1\,[\hat{D},\ \hat{B}_2]\rangle_0. \tag{16.61}$$

Наконец, возьмем среднее $\langle\hat{B}_1\hat{B}_2\hat{D}\rangle_0$. Применяя вторую формулу (57) при $\hat{B}\to\hat{B}_1\hat{B}_2$ и учитывая дистрибутивное свойство, будем иметь

$$\langle\hat{B}_1\hat{B}_2\hat{D}\rangle_0=\Gamma_D^-\{\langle[\hat{D},\ \hat{B}_1]\,\hat{B}_2\rangle_0+\langle\hat{B}_1\,[\hat{D},\ \hat{B}_2]\rangle_0\}. \qquad (16.62)$$

Теперь введем в найденные равенства (60), (61), (62) повторные коммутаторы. Член $\langle[\hat{D},\ \hat{B}_1]\,\hat{B}_2\rangle_0$ в (60) преобразуем при помощи первой формулы (57), заменив в ней $\hat{D}$ и $\hat{B}$ на $[\hat{D},\ \hat{B}_1]$ и $\hat{B}_2$ соответственно. Член $\langle\hat{B}_1\ [\hat{D},\ \hat{B}_2]\rangle_0$ преобразуем по второй формуле (57), поменяв в ней $\hat{D}$ на $[\hat{D},\ \hat{B}_2]$ и $\hat{B}$ на $\hat{B}_1$. В результате (60) преобразуется к виду

$$\langle\hat{D}\hat{B}_1\hat{B}_2\rangle_0=\Gamma_D^+\{\Gamma_{D1}^+\langle[[\hat{D},\ \hat{B}_1],\ \hat{B}_2]\rangle_0+\Gamma_{D2}^-\langle[[\hat{D},\ \hat{B}_2],\ \hat{B}_1]\rangle_0\}, \qquad (16.63)$$

где $\Gamma_{D1}^+=\Gamma^+(p_D+p_1)$, $\Gamma_{D2}^-=\Gamma^-(p_D+p_2)$. Аналогичным образом при помощи (57) можно преобразовать равенство (61), что дает

$$\langle\hat{B}_1\hat{D}\hat{B}_2\rangle_0=\Gamma_D^-\Gamma_{D1}^+\langle[[\hat{D},\ \hat{B}_1],\ B_2]\rangle_0+\Gamma_D^+\Gamma_{D2}^-\langle[[\hat{D},\ \hat{B}_2],\ \hat{B}_1\rangle_0. \qquad (16.64)$$

Равенство (62) приводит к формуле

$$\langle\hat{B}_1\hat{B}_2\hat{D}\rangle_0=\Gamma_D^-\{\Gamma_{D1}^+\langle[[\hat{D},\ \hat{B}_1],\ \hat{B}_2]\rangle_0+\Gamma_{D2}^-\langle[[\hat{D},\ \hat{B}_2],\ \hat{B}_1]\rangle_0\}. \qquad (16.65)$$

3) Перейдем к рассмотрению среднего от произведения $B_1B_2B_3B_4$. Полагая $D=B_1$, $B=B_2B_3B_4$ и пользуясь первой формулой (57), будем иметь

$$\langle B_1B_2B_3B_4\rangle_0=\Gamma_1^+\langle[B_1,\ B_2B_3B_4]\rangle_0 \qquad (\Gamma_1^+=\Gamma^+(p_1))$$

или, если использовать дистрибутивное свойство,

$$\langle B_1B_2B_3B_4\rangle_0=$$
$$=\Gamma_1^+\{\langle[B_1,\ B_2]\,B_3B_4\rangle_0+\langle B_2\,[B_1,\ B_3]\,B_4\rangle_0+\langle B_2B_3\,[B_1,\ B_4]\rangle_0\}$$

Преобразуем первый член в фигурных скобках при помощи формулы (63), поменяв в ней D на $[B_1,\ B_2]$, B_1 на B_3 и B_2 на B_4. Второй член преобразуем по формуле (64), положив $D=[B_1,\ B_3]$, а третий член по формуле (65) при $D=[B_1,\ B_4]$. Получим формулу

$$\langle B_1B_2B_3B_4\rangle_0=\Gamma_1^+(\Gamma_{12}^+\Gamma_{123}^+V_{1234}+\Gamma_{12}^+\Gamma_{124}^-V_{1243}+\Gamma_{13}^-\Gamma_{132}^+V_{1324}+$$
$$+\Gamma_{13}^+\Gamma_{134}^-V_{1342}+\Gamma_{14}^-\Gamma_{142}^+V_{1423}+\Gamma_{14}^-\Gamma_{143}^-V_{1432}). \qquad (16.66)$$

Здесь обозначено

$$V_{1234}=\langle[[[B_1,\ B_2],\ B_3],\ B_4]\rangle_0$$

в соответствии с (43).

Если в (63) поменять D, B_1, B_2 на B_1, B_2, B_3 соответственно, то будем иметь

$$\langle B_1B_2B_3\rangle_0=\Gamma_1^+(\Gamma_{12}^+V_{123}+\Gamma_{13}^-V_{132}) \quad (V_{123}=\langle[[B_1,\ B_2],\ B_3]\rangle_0). \ (16.67)$$

4) Вспомним теперь, что действие операторов $\Gamma^\pm$ сопровождается некоторой неопределенностью, приведшей к появлению константы

в (55). Возьмем первый член $\Gamma_1^+\Gamma_{12}^+V_{123}$ в (67). Благодаря присутствию операторов Γ_1^+ и Γ_{12}^+, к нему можно добавить произвольную функцию $f(t_1,\ t_2,\ t_3)$, удовлетворяющую условию $(\Gamma_{12}^+)^{-1}(\Gamma_1^+)^{-1}f=0$, иначе говоря, одному из уравнений $(\Gamma_1^+)^{-1}f=0$, $(\Gamma_{12}^+)^{-1}f=0$, которые в силу (54) эквивалентны уравнениям $p_1f=0$, $(p_1+p_2)f=0$. В самом деле, подействовав оператором $(\Gamma_1^+\Gamma_{12}^+)^{-1}$ на выражение $\Gamma_1^+\Gamma_{12}^+V_{123}+f(t_1,\ t_2,\ t_3)$, получим V_{123}, как это и должно быть.

Общий вид функции, удовлетворяющей указанным уравнениям, таков:

$$f(t_1,\ t_2,\ t_3)=\varphi(t_2-t_3)+\varphi'(t_1-t_2)+\mathrm{const}$$

(использовано условие стационарности), где φ, φ' — произвольные функции. Второй член в (67) приводит еще к добавлению произвольной функции $\varphi''(t_1-t_3)$. В итоге имеем такую функцию, которую можно добавить в (67):

$$f(t_1,\ t_2,\ t_3)=\varphi(t_{23})+\varphi'(t_{12})+\varphi''(t_{13})+\mathrm{const}. \tag{16.68}$$

Отличие момента $\langle\widehat{B}_1\widehat{B}_2\widehat{B}_3\rangle_0$ от коррелятора $\langle\widehat{B}_1,\ \widehat{B}_2,\ \widehat{B}_3\rangle_0$, согласно (1.9) равное

$$\langle B_1,\ B_2\rangle_0\langle B_3\rangle_0+\langle B_1,\ B_3\rangle\langle B_2\rangle_0+\langle B_2,\ B_3\rangle_0\langle B_1\rangle_0+\langle B_1\rangle_0\langle B_2\rangle_0\langle B_3\rangle_0,$$

относится к допустимому классу произвольных функций. Поэтому вместо (67) можно писать аналогичную формулу для коррелятора

$$\langle B_1,\ B_2,\ B_3\rangle_0=\Gamma_1^+\left(\Gamma_{12}^+V_{123}+\Gamma_{13}^-V_{132}\right), \tag{16.69}$$

где добавление произвольных функций типа (68) подразумевается.

Вернемся к равенству (66) и рассмотрим его первый член $\Gamma_1^+\Gamma_{12}^+\Gamma_{123}^+V_{1234}$. Этот член содержит произвольную функцию $f=\sum\limits_n\varphi^{(n)}$, которая обязана удовлетворять условию

$$p_1(p_1+p_2)\quad(p_1+p_2+p_3)f(t_1,\ t_2,\ t_3,\ t_4)=0,$$

т. е. хотя бы одному из уравнений

$$p_1\varphi^{(1)}=0,\quad(p_1+p_2)\varphi^{(2)}=0,\quad(p_1+p_2+p_3)\varphi^{(3)}=-p_4\varphi^{(3)}=0$$

$(p_i=\partial/\partial t_i)$. Отсюда получаем такую произвольную функцию:

$$f(t_1,\ t_2,\ t_3)=\varphi^{(1)}(t_{24},\ t_{34})+\varphi^{(2)}(t_{12},\ t_{34})+\varphi^{(3)}(t_{12},\ t_{15}). \tag{16.70}$$

Рассмотрение других членов в (66) приводит к добавлению в сумму (70) других членов того же типа. Члены разности $\langle B_1B_2B_3B_4\rangle_0-\langle B_1,\ B_2,\ B_3,\ B_4\rangle_0$ (см. (1.10)) относятся к допустимому классу произвольных функций. Поэтому в (66) слева с равным успехом можно поставить коррелятор

$$\begin{aligned}\langle B_1,\ B_2,\ B_3,\ B_4\rangle_0=\Gamma_1^+\big(&\Gamma_{12}^+\Gamma_{123}^+V_{1234}+\Gamma_{12}^+\Gamma_{124}^-V_{1243}+\\&+\Gamma_{13}^-\Gamma_{132}^+V_{1324}+\Gamma_{13}^+\Gamma_{134}^-V_{1342}+\Gamma_{14}^-\Gamma_{142}^+V_{1423}+\Gamma_{14}^-\Gamma_{143}^-V_{1432}\big).\end{aligned} \tag{16.71}$$

7. Тождества, которым удовлетворяют операторы $\Gamma^\pm$. Операторы $\Gamma\pm$, определяемые посредством (54) и (58), являются во временном представлении функциями от оператора дифференцирования.

В спектральном представлении оператор дифференцирования p переходит в $i\omega$. При этом $\Gamma^{\pm}(p)$ принимают характер числовых множителей $\Gamma^{\pm}(i\omega)$.

В дальнейшем будет использован ряд тождеств, которым удовлетворяют Γ^+, Γ^- независимо от выбранного представления. Простое тождество мы получим, если в (54) поменяем p на $-p$ и учтем (58). Это дает

$$\Gamma^+(-p) = -\Gamma^-(p). \tag{16.72}$$

Эту формулу можно записать как $\Gamma_2^- + \Gamma_1^+ = 0$ при $p_1 + p_2 = 0$.

Непосредственной проверкой, исходя из определений операторов $\Gamma^{\pm}$, можно убедиться в том, что справедливо тождество

$$\Gamma_2^-\Gamma_3^- + \Gamma_1^+\Gamma_3^- + \Gamma_1^+\Gamma_2^+ = 0 \tag{16.73}$$

при $p_1 + p_2 + p_3 = 0$, а также тождество

$$\Gamma_2^-\Gamma_3^-\Gamma_4^- + \Gamma_1^+\Gamma_3^-\Gamma_4^- + \Gamma_1^+\Gamma_2^+\Gamma_4^- + \Gamma_1^+\Gamma_2^+\Gamma_3^+ = 0 \tag{16.74}$$

при $p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = 0$. Очевидна однотипность структуры трех приведенных тождеств.

Иногда полезны легко проверяемые равенства

$$\Gamma_1^+ + \Gamma_2^- = \Gamma_1^- + \Gamma_2^+ = \Gamma_1 + \Gamma_2,$$

где $\Gamma = \Gamma^+ - {}^1/_2$.

Наконец, имеет место еще группа тождеств:

$$\Gamma_{12}^-(\Gamma_1^+ + \Gamma_2^-) = \Gamma_1^-\Gamma_2^-, \quad \Gamma_{12}^+(\Gamma_1^+ + \Gamma_2^-) = \Gamma_1^+\Gamma_2^+, \tag{16.75}$$
$$\Gamma_{12}^+\Gamma_1^- + \Gamma_{12}^-\Gamma_2^+ = \Gamma_1^-\Gamma_2^+.$$

Используя (75), нетрудно получить

$$\begin{aligned} &\Gamma_3^-\Gamma_4^-\Gamma_{24}^- - \Gamma_2^-\Gamma_3^-\Gamma_4^- = -\Gamma_3^-\Gamma_2^+\Gamma_{24}^-, \\ &-\Gamma_1^+\Gamma_2^+\Gamma_{13}^+ + \Gamma_1^+\Gamma_2^+\Gamma_3^+ = \Gamma_2^+\Gamma_3^-\Gamma_{13}^+. \end{aligned} \tag{16.76}$$

Если $p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = 0$, то $\Gamma_{13}^+ = -\Gamma_{24}^-$ в силу (72). Поэтому выражения в правых частях (76) равны; следовательно, можно приравнять и левые части. Отсюда находим

$$\Gamma_3^-\Gamma_4^-\Gamma_{24}^- = \Gamma_2^-\Gamma_3^-\Gamma_4^- + \Gamma_1^+\Gamma_2^+\Gamma_3^+ - \Gamma_1^+\Gamma_2^+\Gamma_{13}^+$$

при $p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = 0$ или, если использовать (74),

$$\Gamma_3^-\Gamma_4^-\Gamma_{24}^- = -\Gamma_1^+(\Gamma_3^-\Gamma_4^- + \Gamma_2^+\Gamma_4^- + \Gamma_2^+\Gamma_{13}^+) \tag{16.77}$$

при $p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = 0$. Умножая (77) на $\exp(i\hbar\beta p_4)$, находим также

$$\Gamma_3^-\Gamma_4^+\Gamma_{24}^- = -\Gamma_1^+\cdot(\Gamma_3^-\Gamma_4^+ + \Gamma_2^+\Gamma_4^+ + \Gamma_2^-\Gamma_{13}^-) \tag{16.78}$$

при $p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = 0$.

Приведенных выше тождеств нам будет достаточно.

§ 17. Линейные и квадратичные ФДС второго рода

1. Линейная флуктуационно-диссипационная теорема (ФДТ). Установим формулу, связывающую коррелятор $\langle \widehat{B}_1, \widehat{B}_2 \rangle_0$ и линейный адмитанс $G_{1,2}$. Используя вторую формулу (16.57) в корреляторном варианте типа (16.56) при $\widehat{B} = \widehat{B}_1$ и $\widehat{D} = \widehat{B}_2$, будем иметь

$$\langle \widehat{B}_1, \widehat{B}_2 \rangle_0 = -\Gamma_2^- \langle [\widehat{B}_1, \widehat{B}_2] \rangle_0. \tag{17.1}$$

Из равенства $\eta_{12} + \eta_{21} = 1$ $(\eta_{12} = \eta(t_{12}))$ вытекает тождество

$$\langle [\widehat{B}_1, \widehat{B}_2] \rangle_0 = a_{12} + b_{21}, \tag{17.2}$$

где

$$a_{12} = \langle [\widehat{B}_1, \widehat{B}_2] \rangle_0 \cdot \eta_{12}, \quad b_{21} = \langle [\widehat{B}_1, \widehat{B}_2] \rangle_0 \cdot \eta_{21}. \tag{17.3}$$

Функции a_{kl}, b_{kl}, отличные от нуля лишь при $t_k > t_l$, будем называть парциальными. Поскольку $[\widehat{B}_1, \widehat{B}_2] = -[\widehat{B}_2, \widehat{B}_1]$, из (3) имеем $b_{21} = -a_{21}$; поэтому равенство (2) можно записать так:

$$\langle [\widehat{B}_1, \widehat{B}_2] \rangle_0 = a_{12} - a_{21}. \tag{17.4}$$

Используя формулу (16.42) при $m = 2$, вследствие (3) имеем $g_{12} = (i/\hbar)\, a_{12}$. Если еще учесть, что $g_{12} = G_{1,2}$ (см. (16.41) и (16.6)), то $a_{12} = (\hbar/i)\, G_{1,2}$, и по формуле (4) будем иметь

$$\langle [B_1, B_2] \rangle_0 = \frac{\hbar}{i} (G_{1,2} - G_{2,1}). \tag{17.5}$$

Подставляя (5) в (1), получаем искомое соотношение (ФДТ)

$$\langle \widehat{B}_1, \widehat{B}_2 \rangle_0 = i\hbar \Gamma_2^- (G_{1,2} - G_{2,1}). \tag{17.6}$$

Если записать аналогичное равенство, но с переставленными индексами:

$$\langle \widehat{B}_2, \widehat{B}_1 \rangle_0 = i\hbar \Gamma_1^- (G_{2,1} - G_{1,2}) \tag{17.7}$$

и сложить его с (6), то будем иметь

$$\langle [B_1, B_2]_+ \rangle_0 = i\hbar \left(\Gamma_2^- - \Gamma_1^- \right) (G_{1,2} - G_{2,1}). \tag{17.8}$$

В силу стационарности равновесный коррелятор и функция $G_{1,2}$ зависят лишь от разности времен $t_1 - t_2$, поэтому $p_2 = -p_1$. Учитывая (16.72), имеем $\Gamma_2^+ = \Gamma^+(-p_1) = -\Gamma^-(p_1)$. Вследствие этого равенство (8) принимает вид

$${}^1/_2 \langle [\widehat{B}_1, \widehat{B}_2]_+ \rangle_0 = -i\hbar \Gamma_1 (G_{1,2} - G_{2,1}) = i\hbar \Gamma_2 (G_{1,2} - G_{2,1}), \tag{17.9}$$

где

$$\Gamma(p) = {}^1/_2 [\Gamma^+(p) + \Gamma^-(p)] = \Gamma^+(p) - {}^1/_2 = {}^1/_2 \operatorname{cth} ({}^1/_2 i\beta\hbar p) \tag{17.10}$$

(использованы (16.54) и (16.58)). Равенство (9) представляет собой одну из формулировок линейной ФДТ, установленной Калленом и Вельтеном [21].

Если в (9) устремить $\hbar$ к нулю, то получим неквантовую формулу

$$\langle B_1, B_2\rangle_0 = -kTp_1^{-1}(G_{1,2} - G_{2,1}) =$$
$$= kTp_2^{-1}[G_{\alpha_1, \alpha_2}(t_{12}) - G_{\alpha_2, \alpha_1}(t_{21})]. \quad (17.11)$$

Оператор p_2^{-1} в правой части во временном представлении, естественно, означает интегрирование по t_2. Уточним пределы этого интегрирования и вместе с тем уточним аддитивную константу, которая, как указывалось выше, подразумевалась в приведенных формулах. Предполагая, что $G_{\alpha_1, \alpha_2}(t_{12}) \to 0$ и $\langle B_1, B_2\rangle_0 \to 0$ при $t_{12} \to \infty$, будем иметь

$$\langle B_{\alpha_1}(t_1), B_{\alpha_2}(t_2)\rangle_0 = kT \int_{-\infty}^{t_2} G_{\alpha_1, \alpha_2}(t_1 - t_2')\, dt_2'$$

при $t_1 > t_2$. Здесь использовано то, что член с $G_{\alpha_2, \alpha_1}(t_2' - t_1)$ не сказывается на результате, так как он равен нулю при $t_2' < t_1$.

На спектральном языке формулу (9), учитывая, что $p_1 = i\omega_1 \equiv \equiv i\omega = -i\omega_2$, можно записать так:

$$S_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{i\hbar}{2}\operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)[G'_{\alpha,\beta}(\omega) - G'^{*}_{\beta,\alpha}(\omega)], \quad (17.12)$$

где

$$S_{\alpha\beta}(\omega) = \int \exp(-i\omega t_{12})\, {}^1/_2 \langle [B_\alpha(t_1), B_\beta(t_2)]_+\rangle_0\, dt_{12},$$
$$G'_{\alpha,\beta}(\omega) = \int \exp(-i\omega t_{12})\, G_{\alpha,\beta}(t_{12})\, dt_{12}. \quad (17.13)$$

Звездочка в (12) обозначает комплексное сопряжение; предполагается, что A_α, h_α, а следовательно, и $G_{\alpha,\beta}(t_{12})$ действительны.

В заключение этого пункта приведем еще одну форму линейного флуктуационно-диссипационного соотношения, а именно, ту форму, которую предложил Кубо в 1957 г. [26]. Чтобы вывести ее из (6), подействуем на обе части этого равенства оператором $(\Gamma_2^-)^{-1} = -(\Gamma_1^+)^{-1}$, который в силу (16.54) равен $-[1 - \exp(-i\beta\hbar p_1)]$. Получим

$$i\hbar(G_{1,2} - G_{2,1}) = -[1 - \exp(-i\beta\hbar p_1)]\langle B_1, B_2\rangle_0.$$

Пользуясь временным представлением, рассмотрим область $t_2 > t_1$; в ней адмитанс $G_{1,2}$ равен нулю. Учитывая это, а также тождество

$$p_1 \int_0^\beta d\lambda \exp(-i\lambda\hbar p_1) = (i\hbar)^{-1}[1 - \exp(-i\beta\hbar p_1)],$$

будем иметь

$$G_{2,1} = \int_0^\beta d\lambda \exp(-i\hbar\lambda p_1)\langle \dot{B}_1, B_2\rangle_0.$$

Поскольку $\exp(\tau p_1) B_1^0 = \exp(i\tau\mathscr{H}_0/\hbar) B_1^0 \exp(-i\tau\mathscr{H}_0/\hbar)$ в силу динамического уравнения, этому равенству можно также придать вид

$$G_{2,1} = \int_0^\beta d\lambda \langle e^{\lambda\mathscr{H}} \dot{B}_1 e^{-\lambda\mathscr{H}} B_2 \rangle_0 \qquad \text{при } t_2 > t_1 \tag{17.13a}$$

(здесь коррелятор заменен моментом, поскольку $\langle \dot{B}_1 \rangle_0 = 0$). Полученное соотношение и есть формула Кубо. Выражение, стоящее в правой части (13а), есть не что иное, как квазиклассический момент $M_{12}^{\text{к, к}}$ (см. (25.43)), умноженный на β. Поэтому соотношение (13а), аналогичное неквантовому соотношению $G_{2,1} = \beta \langle \dot{B}_1 B_2 \rangle_0$ при $t_2 > t_1$, совершенно естественно. Дело в том, что квазиклассические моменты (25.43) всегда удовлетворяют таким же соотношениям, каким удовлетворяют обычные моменты в неквантовом случае.

2. **Симметрия квантовых моментов и корреляторов относительно обращения времени.** Рассмотрим сначала, в каком смысле понимается симметрия аппарата квантовой теории относительно обращения времени. Возьмем известные коммутационные соотношения, связывающие координаты и импульсы:

$$\hat{q}_\alpha \hat{p}_\beta - \hat{p}_\beta \hat{q}_\alpha = i\hbar\delta_{\alpha\beta}. \tag{17.14}$$

Эти соотношения играют фундаментальную роль в квантовой теории. При обращении времени координаты не меняются, а импульсы меняют знак: $\widehat{q}_\alpha \to \widehat{q}_\alpha$, $\widehat{p}_\beta \to -\widehat{p}_\beta$. Поэтому из (14) в обратном времени получим соотношения

$$-\hat{q}_\alpha \hat{p}_\beta + \hat{p}_\beta \hat{q}_\alpha = i\hbar\delta_{\alpha\beta}.$$

Эти равенства отличаются от (14). Отличие вида соотношений в прямом и обратном времени недопустимо. Чтобы исправить положение, операцию обращения времени $t \to \bar{t} = -t$ и замены знака у p_β следует сопровождать операцией комплексного сопряжения. Это значит, что при обращении времени операторы $\widehat{q}_\alpha$, $\widehat{p}_\beta$ должны переходить в операторы $\widehat{q}_\alpha^*$, $-\widehat{p}_\beta^*$ соответственно. Тогда, как легко видеть, соотношения (14) будут инвариантны относительно обращения времени. В соответствии со сказанным произвольный оператор $\widehat{D}$ при $t \to -t$ будет преобразовываться так:

$$\widehat{D} \to \varepsilon_D \widehat{D}^*, \tag{17.15}$$

где $\varepsilon_D = 1$ при $\widehat{D}$ четном по времени и $\varepsilon_D = -1$ при $\widehat{D}$ нечетном. Матрица плотности при временном обращении переходит в комплексно-сопряженную: $\rho \to \rho^*$. Из (16.28), (16.27) вытекает, что оператор $\widehat{D}$ в гейзенберговском представлении как функция времени удовлетворяет динамическому уравнению

$$d\widehat{D}(t)/dt = (i/\hbar)(\widehat{\mathscr{H}}\widehat{D}(t) - \widehat{D}(t)\widehat{\mathscr{H}}). \tag{17.16}$$

Производя комплексное сопряжение и полагая $\tilde t = -t$, из (16) будем иметь

$$d\hat D^*/d\tilde t = (i/\hbar)(\hat{\mathscr{H}}^*\hat D^* - \hat D^*\hat{\mathscr{H}}^*).$$

Гамильтониан $\hat{\mathscr{H}}$ предполагается не зависящим от времени. Отсюда, учитывая (15), т. е. равенство $\hat{\tilde D} = \varepsilon_D\hat D^*$, получаем

$$d\hat{\tilde D}/d\tilde t = (i/\hbar)(\hat{\mathscr{H}}\hat{\tilde D} - \hat{\tilde D}\hat{\mathscr{H}}), \qquad (17.17)$$

если

$$\hat{\mathscr{H}}^* = \hat{\mathscr{H}}, \qquad (17.18)$$

т. е. если гамильтониан инвариантен относительно обращения времени. Сопоставляя (16) и (17), видим, что в этом случае динамические уравнения инвариантны относительно обращения времени. Переход

$$\hat D(t) \to \hat{\tilde D}(\tilde t) = [\varepsilon_D\hat D(t(\tilde t))]^* = \varepsilon_D\hat D^*(-\tilde t), \qquad (17.19)$$

короче, переход $D(t) \to \varepsilon_D D^*(-\tilde t)$ типа (15) будет справедлив согласованным образом при всевозможных временах t.

Отметим, что из соотношения симметрии (18) вытекает аналогичное соотношение для равновесной (канонической или микроканонической) матрицы плотности

$$\rho^*_{\text{рав}} = \rho_{\text{рав}}. \qquad (17.20)$$

Оно говорит о временной обратимости равновесного состояния в случае обратимого гамильтониана.

Уравнения (14), (16) инвариантны при обращении времени, когда формулы (15), (18) записываются в произвольном представлении. Однако удобно брать их в координатном представлении.

Рассмотрим набор операторов $\hat D_1(t), \ldots, \hat D_s(t)$, имеющих временные сигнатуры $\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_s$, указывающие их четность или нечетность во времени. Возьмем равновесный момент

$$\langle\hat D_1(t_1)\ldots\hat D_s(t_s)\rangle_0 = \mathrm{Tr}(\hat D_1(t_1)\ldots\hat D_s(t_s)\hat\rho_0). \qquad (17.21)$$

В обратном времени ему, в силу (19), соответствует выражение

$$\mathrm{Tr}(\hat{\tilde D}_1(\tilde t_1)\ldots\hat{\tilde D}_s(\tilde t_s)\tilde\rho_0) = \varepsilon_1\ldots\varepsilon_s\,\mathrm{Tr}(\hat D_1^*(-\tilde t_1)\ldots\hat D_s^*(-\tilde t_s)\hat\rho_0^*) =$$
$$= \varepsilon_1\ldots\varepsilon_s\langle\hat D_1(-\tilde t_1)\ldots\hat D_s(-\tilde t_s)\rangle_0^*.$$

Рассматриваемый момент инвариантен относительно обращения времени, если в прямом и обратном времени он является одной и той же функцией соответствующих времен, т. е. если

$$\langle\hat D_1(t_{\_})\ldots\hat D_s(t_s)\rangle_0 = F(t_1, \ldots, t_s),$$
$$\langle\hat{\tilde D}_1(\tilde t_1)\ldots\hat{\tilde D}_s(\tilde t_1)\rangle_0 = \varepsilon_1\ldots\varepsilon_s\langle\hat D_1(-\tilde t_1)\ldots\hat D_s(-\tilde t_s)\rangle_0^* = F(\tilde t_1, \ldots, \tilde t_s).$$

Отсюда вытекает, что условие инвариантности момента имеет вид

$$\varepsilon_1 \ldots \varepsilon_s \langle \hat{D}_1(-t_1) \ldots \hat{D}_s(-t_s)\rangle_0^* = \langle \hat{D}_1(t_1) \ldots \hat{D}_s(t_s)\rangle_0. \tag{17.22}$$

Комбинированную операцию умножения на произведение сигнатур $\varepsilon_1 \ldots \varepsilon_s$, обращения знака у всех времен t_i и комплексного сопряжения будем называть операцией временного сопряжения и обозначать

$$\langle \hat{D}_1(t_1) \ldots \hat{D}_s(t_s)\rangle_0^{\text{в}} = \varepsilon_1 \ldots \varepsilon_s \langle \hat{D}_1(-t_1) \ldots \hat{D}_s(-t_s)\rangle_0^*. \tag{17.23}$$

Последняя формула обобщает на квантовый случай формулы (15.22), (15.60), определяющие операцию временного сопряжения в неквантовом случае. Видим, что в квантовом варианте добавляется операция комплексного сопряжения.

В силу (23) условие временной инвариантности момента (22) записывается так:

$$\langle \hat{D}_1(t_1) \ldots \hat{D}_s(t_s)\rangle_0^{\text{в}} = \langle \hat{D}_1(t_1) \ldots \hat{D}_s(t_s)\rangle_0. \tag{17.24}$$

Данное условие было получено Ефремовым [16]. Инвариантность момента вытекает из инвариантности (18) гамильтониана.

Поясним, как это можно доказать. Возьмем шредингеровские операторы $\hat{q}_\alpha$, $\hat{p}_\beta$ в координатном представлении. При этом $\hat{q}_\alpha$ есть оператор умножения на q_α, а $\hat{p}_\beta = -i\hbar\partial/\partial q_\beta$. При временном сопряжении эти операторы переходят в $\hat{q}_\alpha^* = \hat{q}_\alpha$ и $-\hat{p}_\beta^* = \hat{p}_\beta$, т. е. остаются инвариантными. Представим теперь операторы $\hat{D}_j = f_j(\hat{q}, \hat{p})^{(s)}$ как функции от $\hat{q}$ и $\hat{p}$ при симметризационном упорядочении (см. п. 1.3). В силу эрмитовости операторов $\hat{D}_j$, $\hat{q}$, $\hat{p}$ функции f_j действительны. Из данного свойства действительности и свойства $f_j(q, -p) = \varepsilon_j f_j(q, p)$ при использовании указанных равенств $\hat{q}_\alpha^* = \hat{q}_\alpha$, $\hat{p}_\beta^* = -\hat{p}_\beta$ получаем временную инвариантность операторов:

$$\varepsilon_j \hat{D}_j^* = \hat{D}_j. \tag{17.25}$$

От шредингеровских операторов перейдем к гейзенберговским (см. (16.28))

$$\hat{D}_j(t) = \hat{U}_{-t}\hat{D}_j\hat{U}_t, \tag{17.26}$$

где $\hat{U}_t = \exp[-(i/\hbar)\mathscr{H}t]$. Подставляя (26) в равенство

$$\langle \hat{D}_1(t_1) \ldots \hat{D}_s(t_s)\rangle_0^{\text{в}} = \varepsilon_1 \ldots \varepsilon_s \operatorname{Tr}(\hat{D}_1^*(-t_1) \ldots \hat{D}_s^*(-t_s)\rho_0),$$

вытекающее из (23) в силу (20), и используя (25), получим (24), поскольку

$$(\hat{U}_t)^* = \hat{U}_{-t},$$

$$(\hat{U}_t\varepsilon_j\hat{D}_j\hat{U}_{-t})^* = \hat{U}_{-t}(\varepsilon_j\hat{D}_j)^*\hat{U}_t = \hat{U}_{-t}\hat{D}_j\hat{U}_t = \hat{D}_j(t)$$

в силу (18) и (25).

Поскольку гамильтониан $\widehat{\mathscr{H}}$ в силу эрмитовости представляется действительной функцией от операторов $\widehat{q}$, $\widehat{p}$, т. е. $\widehat{\mathscr{H}} = \mathscr{H}(\widehat{q}, \widehat{p})^{(s)}$, то в координатном представлении $\widehat{\mathscr{H}}^* = \mathscr{H}(\widehat{q}^*, \widehat{p}^*)^{(s)} = \mathscr{H}(\widehat{q}, -\widehat{p})^{(s)}$, и условие временной симметрии (18) имеет вид

$$\mathscr{H}(q, -p) = \mathscr{H}(q, p),$$

что аналогично (6.1).

Отметим, что если кроме $\widehat{q}$ и $\widehat{p}$ гамильтониан зависит еще от спиновых операторов $\widehat{s}$: $\widehat{\mathscr{H}} = \mathscr{H}(\widehat{q}, \widehat{p}, \widehat{s})$, то в качестве $\widehat{\mathscr{H}}^*$ следует брать $\mathscr{H}(\widehat{q}, -\widehat{p}, \widehat{s}^*)$. Поэтому (18) принимает вид

$$\mathscr{H}(\widehat{q}, -\widehat{p}, \widehat{s}^*) = \mathscr{H}(\widehat{q}, \widehat{p}, \widehat{s}).$$

При этом формула (24) также справедлива.

В том случае, когда на систему действуют меняющиеся во времени внешние силы и полный гамильтониан имеет вид (16.26), формулу (24) следует писать для моментов

$$\langle D_1^0(t_1) \dots D_s^0(t_s)\rangle^{\text{в}} = \langle D_1^0(t_1) \dots D_s^0(t_s)\rangle, \tag{17.27}$$

соответствующих невозмущенному гамильтониану $\mathscr{H}_0$. При этом

$$D_j^0(t) = \exp(i\mathscr{H}_0 t/\hbar)\,\widehat{D}_i \exp(-i\mathscr{H}_0 t/\hbar).$$

В заключение этого пункта следует отметить, что, используя формулы типа (1.8)—(1.10), из (27) можно вывести аналогичные формулы

$$\langle D_1^0(t_1), \dots, D_s^0(t_s)\rangle^{\text{в}} = \langle D_1^0(t_1), \dots, D_s^0(t_s)\rangle \tag{17.28}$$

для корреляторов.

3. Соотношения взаимности линейной теории. Применяя формулу (28) при $D_1(t) = B_{\alpha_1}(t)$ и $D_2(t) = B_{\alpha_2}(t)$, будем иметь

$$\langle B_1, B_2\rangle_{h\equiv 0}^{\text{в}} = \langle B_1, B_2\rangle_{h\equiv 0}.$$

Подставляя сюда полученное ранее равенство (6) и учитывая (23), находим

$$-i\hbar\varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\left(\Gamma_2^-\right)^{\text{в}}[G_{\alpha,\beta}(-t_1+t_2) - G_{\beta,\alpha}(-t_2+t_1)]^* =$$
$$= i\hbar\Gamma_2^-[G_{\alpha,\beta}(t_1-t_2) - G_{\beta,\alpha}(t_2-t_1)]. \tag{17.29}$$

Принимая во внимание (16.54), (16.58), нетрудно убедиться, что операторы $\Gamma^\pm(p)$ инвариантны относительно временного сопряжения: $(\Gamma^\pm)^{\text{в}} = \Gamma^\pm$. Поэтому в (29) Γ_2^- можно отбросить. Вследствие закона причинности (16.6) при $t_1 > t_2$ имеем $G_{\gamma,\delta}(t_{21}) = 0$. Благодаря этому из (29) получаем

$$\varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta G_{\beta,\alpha}(t_{12}) = G_{\alpha,\beta}(t_{12}) \tag{17.30}$$

(использована действительность импеданса $G_{\beta,\alpha}(t_{12})$) или, короче,

$$G_{2,1}^{\text{в}} = G_{1,2}. \tag{17.31}$$

Для спектров, определяемых второй формулой (13), из найденного равенства выводим соотношение

$$\varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta G'_{\beta,\alpha}(\omega) = G'_{\alpha,\beta}(\omega). \tag{17.32}$$

Соотношения взаимности (30), (32) аналогичны соотношениям (15.15), (15.20). В силу (31) формулы (6), (12) можно записать так:

$$\langle \hat{B}_1, \hat{B}_2 \rangle_0 = i\hbar \Gamma_2^- \left(G_{1,2} - G^{\text{в}}_{1,2} \right),$$

$$S_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{i\hbar}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) [G'_{\alpha,\,\beta}(\omega) - \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta G'^{*}_{\alpha,\,\beta}(\omega)].$$

В частности, при $\varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta = 1$ отсюда получаем

$$S_{\alpha\beta}(\omega) = -\hbar \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \operatorname{Im} G'_{\alpha,\,\beta}(\omega).$$

Это наиболее часто встречающаяся форма линейной ФДТ.

4. Квадратичная ФДТ. Выразим равновесный коррелятор $\langle \hat{B}_1, \hat{B}_2, \hat{B}_3 \rangle_0$ через квадратичный адмитанс $G_{1,\,23}$. Для этого воспользуемся формулой (16.69). В силу тождества (16.72), из которого имеем равенство типа $\Gamma_{12}^+ = -\Gamma_3^-$ при $p_1 + p_2 + p_3 = 0$, ее можно записать так:

$$\langle B_1, B_2, B_3 \rangle_0 = -\Gamma_1^+ \left(\Gamma_3^- V_{123} + \Gamma_2^+ V_{132} \right). \qquad (17.33)$$

Входящий сюда повторный коммутатор

$$V_{123} = \langle [[B_1, B_2], B_3] \rangle_0 =$$
$$= \langle B_1 B_2 B_3 \rangle_0 - \langle B_2 B_1 B_3 \rangle_0 - \langle B_3 B_1 B_2 \rangle_0 + \langle B_3 B_2 B_1 \rangle_0, \qquad (17.34)$$

как нетрудно убедиться непосредственно, обладает такими свойствами симметрии:

$$V_{123} = -V_{213}, \quad V_{123} + V_{231} + V_{312} = 0. \qquad (17.35)$$

Используя (35), запишем функцию V_{123} через парциальные функции. Парциальными функциями a_{klm}, b_{klm}, ... мы называем функции, отличные от нуля только в области $t_k > t_l > t_m$ или, иначе говоря, удовлетворяющие равенствам типа

$$a_{123} \eta_{123} = a_{123}.$$

Очевидно, что V_{123} можно записать через парциальные функции таким образом:

$$V_{123} = V_{123}\eta_{123} + V_{123}\eta_{213} + V_{123}\eta_{231} + V_{123}\,\eta_{132} + V_{123}\eta_{312} +$$
$$+ V_{123}\eta_{321}. \qquad (17.36)$$

Условия (35) уменьшают число независимых парциальных функций. С их помощью вместо (36) можно получить разложение

$$V_{123} = a_{123} - a_{213} + b_{231} - b_{132} - a_{312} - b_{312} + a_{321} + b_{321}. \qquad (17.37)$$

Нетрудно убедиться, что правая часть (37) удовлетворяет равенствам (35). Отсюда видно, что имеются две независимые парциальные функции. Дальнейшее уменьшение числа независимых парциальных функций обеспечивается условием временной симметрии. В самом деле, из условия

$$\langle B_k, B_l, B_m \rangle_0^{\text{в}} = \langle B_k, B_l, B_m \rangle_0$$

(см. (28)), являющегося следствием временной симметрии (18), в силу (34) имеем равенство

$$V^{\text{в}}_{123} = V_{123}. \tag{17.38}$$

Подставляя сюда разложение (37), можно выразить функцию b через a. Поскольку $a^{\text{в}}_{123}$ отлично от нуля лишь в области $t_3 > t_2 > t_1$, полагая в (38) $t_3 > t_2 > t_1$, получаем равенство

$$a^{\text{в}}_{123} = a_{321} + b_{321}, \quad \text{т. е.} \quad b_{123} = a^{\text{в}}_{321} - a_{123}. \tag{17.39}$$

Рассматривая в (38) другие области, кроме того, будем иметь

$$b^{\text{в}}_{231} = -b_{132}.$$

Последнее равенство можно получить и из (39). Следовательно, оно не является независимым и его можно опустить.

Подставляя (39) в (37), получаем

$$V_{123} = a_{123} - a_{213} + a_{132} - a_{231} + \text{в. с.}, \tag{17.40}$$

где в. с. обозначает сумму тех же членов, сопряженных по времени.

Воспользуемся теперь формулой (16.42) при $m = 3$. Подставляя в нее (40) в качестве $\langle [[B_1, B_2], B_3] \rangle_0$, находим

$$G_{1,23} \eta_{123} = (i/\hbar)^2 a_{123}.$$

Вследствие симметрии $G_{1,23} = G_{1,32}$ (см. (16.5)) отсюда получаем

$$G_{1,23} = -\hbar^{-2} (a_{123} + a_{132}). \tag{17.41}$$

Учитывая это равенство, формулу (40) можно записать в виде

$$V_{123} = -\hbar^2 (G_{1,23} - G_{2,13} + \text{в. с.}). \tag{17.42}$$

Итак, входящая в (33) функция V_{123} выражена через адмитансную функцию $G_{1,23}$. Благодаря этому через $G_{1,23}$ можно выразить искомый равновесный коррелятор $\langle B_1, B_2, B_3 \rangle_0 \equiv G_{123}$. Подставляя (42) в (33), находим

$$G_{123} = \hbar^2 \Gamma_1^+ \{ \Gamma_3^- (G_{1,23} + G^{\text{в}}_{1,23} - G_{2,13} - G^{\text{в}}_{2,13}) + \\ + \Gamma_2^+ (G_{1,23} + G^{\text{в}}_{1,23} - G_{3,12} - G^{\text{в}}_{3,12}) \}. \tag{17.43}$$

Используя (16.73), эту формулу можно привести к симметричному виду

$$G_{123} \equiv \langle B_1, B_2, B_3 \rangle = \\ = -\hbar^2 [\Gamma_2^- \Gamma_3^- (G_{1,23} + G^{\text{в}}_{1,23}) + \Gamma_1^+ \Gamma_3^- (G_{2,13} + G^{\text{в}}_{2,13}) + \\ + \Gamma_1^+ \Gamma_2^+ (G_{3,12} + G^{\text{в}}_{3,12})]. \tag{17.44}$$

Это равенство есть одна из формулировок квадратичной ФДТ. В таком виде оно было получено в 1970 г. [48]. Отметим, что в случае временно-четных параметров (когда все $\varepsilon_\alpha = 1$) в спектральном представлении вместо $G_{k,lm} + G^{\text{в}}_{k,lm}$ можно брать $2\text{Re}\, G_{k,lm}$, поскольку предписываемое операцией временного сопряжения изменение знака у частоты приводит к комплексно-сопряженному адмитансу. Как отмечалось в п. 16.4, той же самой формулой (33), а значит, и (44) определяется равновесный момент.

5. Другие формы квадратичной ФДТ. Из (43) или (44) нетрудно получить также формулу для симметризованного коррелятора

$$G_{123}^{\mathrm{sym}} = {}^1/_4\,(G_{123} + G_{132} + G_{231} + G_{321}),$$

что совпадает с ${}^1/_4\,\langle [B_1,\ [B_2,\ B_3]_+]_+\rangle_0$ в случае $\langle B\rangle_0 = 0$.

Во временном представлении операторы $B_k = B_{\alpha_k}(t_k)$ эрмитовы, поэтому в этом представлении

$$\begin{gathered} G_{123}^{\mathrm{sym}} = {}^1/_2\,\mathrm{Re}\,(G_{123} + G_{132}), \\ {}^1/_4\,\langle [B_1,\ [B_2,\ B_3]_+]_+\rangle_0 = {}^1/_2\,\mathrm{Re}\,\langle B_1 [B_2,\ B_3]_+\rangle_0. \end{gathered} \tag{17.45}$$

Из (43), учитывая (10), находим

$$\begin{aligned} {}^1/_2\,(G_{123} + G_{132}) = \hbar^2\Gamma_1^+ \{\Gamma_3\,(G_{1,\,23} + G_{1,\,23}^{\text{в}} - G_{2,\,13} - G_{2,\,13}^{\text{в}}) + \\ + \Gamma_2\,(G_{1,\,23} + G_{1,\,23}^{\text{в}} - G_{3,\,12} - G_{3,\,12}^{\text{в}})\}. \end{aligned}$$

Это равенство, взятое во временном представлении, подставим в (45). Поскольку адмитанс $G_{k,\,lm}$ во временном представлении действителен, а операторы Γ^+, Γ в этом представлении согласно (16.54) и (10) обладают свойством

$$[\Gamma^+(p)]^* = \Gamma^+(-p) = -\Gamma^-(p), \quad [\Gamma(p)]^* = \Gamma(-p) = -\Gamma(p),$$

после указанной подстановки будем иметь

$$G_{123}^{\mathrm{sym}} = \hbar^2\Gamma_1 P_{23}\,[\Gamma_3\,(G_{1,\,23} + G_{1,\,23}^{\text{в}} - G_{2,\,13} - G_{2,\,13}^{\text{в}})], \tag{17.46}$$

где P_{23} обозначает сумму по перестановкам индексов 2 и 3. Разумеется, эта формула справедлива не только во временном представлении.

Последняя формула (для четных по времени операторов и в спектральном представлении) была получена в [17].

Перейдем в полученных формулах к неквантовому пределу $\hbar \to 0$. Поскольку $\hbar\Gamma^{\pm} \to kT\,(ip)^{-1}$, $\hbar\Gamma \to kT\,(ip)^{-1}$ при $\hbar \to 0$, как это видно из (16.54), (16.58), формула (44) или (46) перейдет в такое неквантовое соотношение:

$$G_{123} \equiv \langle B_1,\ B_2,\ B_3\rangle_0 = (kT)^2\,P_{(123)}\,[p_2^{-1}p_3^{-1}\,(G_{1,\,23} + G_{1,\,23}^{\text{в}})], \tag{17.47}$$

где $P_{(123)}$ обозначает суммирование по циклическим перестановкам индексов 1, 2, 3. В частности, для операторов B_α, четных по времени, в спектральном представлении из (47) имеем

$$\begin{aligned} \langle B_{\alpha_1}(\omega_1),\ B_{\alpha_2}(\omega_2),\ B_{\alpha_3}(\omega_3)\rangle_0 = \\ = -2\,(kT)^2\,P_{(123)}\,[\omega_2^{-1}\omega_3^{-1}\,\mathrm{Re}\,G'_{\alpha_1,\,\alpha_2\,\alpha_3}(\omega_1,\ \omega_2)]\,\delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3), \end{aligned} \tag{17.48}$$

где

$$B_\alpha(\omega) = (2\pi)^{-1/2} \int \exp(-i\omega t)\, B_\alpha(t)\, dt,$$

$$G'_{\alpha,\,\beta\gamma}(\omega_1,\ \omega_2) =$$

$$= (2\pi)^{-1/2} \int \exp(-i\omega_1 t_{13} - i\omega_2 t_{23})\, G_{\alpha,\,\beta\gamma}(t_1,\ t_2,\ t_3)\, dt_{13}\, dt_{23}.$$

Если во временном представлении продифференцировать обе части (47) по t_1, t_2 и t_3, то получим

$$\langle \dot{B}_1,\ \dot{B}_2,\ \dot{B}_3\rangle_0 \equiv \langle J_1,\ J_2,\ J_3\rangle_0 = (kT)^2\, P_{(1,23)}\left(Y_{1,\,23} - Y^{\text{в}}_{1,\,23}\right), \qquad (17.49)$$

где согласно (16.7) $Y_{1,\,23} = (\partial/\partial t_1)\, G_{1,\,23} = p_1\, G_{1,\,23}$. При выводе (49) учтено, что $(p_1 G_{1,\,23})^{\text{в}} = p_1^{\text{в}} G^{\text{в}}_{1,23} = -p_1 G^{\text{в}}_{1,23}$.

В (49) коррелятор $\langle \dot{B}_1,\ \dot{B}_2,\ \dot{B}_3\rangle_0$ равен моменту $\langle \dot{B}_1\ \dot{B}_2\ \dot{B}_3\rangle_0$ даже при не равном нулю равновесном среднем $\langle B_l\rangle_0$. Это объясняется тем, что равновесное среднее от $\dot{B}_l$ равно нулю.

Равенство (49) является повсеместным, т. е. справедливо при любых соотношениях между временами t_1, t_2, t_3. Если взять область, где эти времена упорядочены, скажем, справедливы неравенства $t_1 > t_2 > t_3$, то в выражении для коррелятора следует учитывать меньшее число членов:

$$\beta^2 \langle \dot{B}_\alpha(t_1),\ \dot{B}_\gamma(t_2),\ \dot{B}_\delta(t_3)\rangle_0 =$$

$$= Y_{\alpha,\,\gamma\delta}(t_1,\ t_2,\ t_3) - \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma Y_{\delta,\,\gamma\alpha}(-t_3,\ -t_2,\ -t_1) \qquad (17.50)$$

при $t_1 > t_2 > t_3$. Прочие члены, как легко проверить, дают в этой области нулевой вклад.

Физическая система является перемешивающейся, если различные корреляторы, в том числе $\langle B_1,\ B_2,\ B_3\rangle_0$ и $\langle \dot{B}_1,\ \dot{B}_2,\ \dot{B}_3\rangle_0$, стремятся к нулю при бесконечном увеличении модуля хотя бы одной разности $t_l - t_m$ времен, соответствующих входящим в коррелятор операторам. В случае перемешивающейся системы функции $Y_{1,\,23}$ и $G_{1,\,23}$ должны достаточно быстро убывать при бесконечном увеличении модуля хотя бы одной разности $t_l - t_m$ входящих в них времен. В самом деле, из (49) или (50) видно, что для исчезновения коррелятора $\langle \dot{B}_1,\ \dot{B}_2,\ \dot{B}_3\rangle_0$ при $\max\limits_{l,\,m} |\, t_l - t_m \,| \to \infty$ необходимо, чтобы при этом исчезала функция $Y_{1,23}$.

Чтобы получить коррелятор $\langle B_1,\ B_2,\ B_3\rangle_0$ во временном представлении, следует проинтегрировать (49) или (50) по t_1, t_2, t_3. При интегрировании необходимо уточнить произвольные константы интегрирования или в данном случае (вследствие наличия нескольких переменных) произвольные функции. Возникающая неопределенность имеет вид суммы

$$\varphi(t_{23}) + \varphi'(t_{12}) + \varphi''(t_{13}) + \text{const}, \qquad (17.51)$$

которая при действии на нее оператора $p_1 p_2 p_3$ обращается в нуль. Здесь φ, φ', φ'' — произвольные функции. Конкретизируя сумму (51), из (49) после интегрирования можно получить как коррелятор, так и момент (они отличаются при $\langle B_l \rangle_0 \neq 0$). В формуле (47) во временном представлении также имеется интегрирование, соответствующее операторам $(p_2 p_3)^{-1}$, $(p_1 p_3)^{-1}$, $(p_1 p_2)^{-1}$. Благодаря этому также появляется аддитивное неопределенное выражение (51).

В случае перемешивания коррелятор $\langle B_1, B_2, B_3 \rangle_0$ принципиально отличается от выражения (51) тем, что он исчезает при $\max\limits_{l,\,m} | t_l - t_m | \to \infty$, а выражение (51) в общем случае не исчезает. Это отличие следует использовать, чтобы получить выражение для коррелятора, лишенное всякой неопределенности. При этом формуле (50) соответствует формула

$$\beta^2 \langle B_\alpha (t_1),\ B_\gamma (t_2),\ B_\delta (t_3) \rangle_0 = \int\limits_{-\infty}^{t_2} \int\limits_{-\infty}^{t_3} G_{\alpha,\,\gamma\delta} (t_1,\ t',\ t'')\, dt'\, dt'' - \\ - \varepsilon_\alpha \varepsilon_\gamma \varepsilon_\delta \int\limits_{t_3 - 0}^{t_2} dt' \int\limits_{t_1}^{\infty} G_{\delta,\,\gamma\alpha} (-t_3,\ -t',\ -t'')\, dt'' \qquad (17.52)$$

при $t_1 \geqslant t_2 \geqslant t_3$. В самом деле, если произвести дифференцирование по t_1, t_2 и t_3, то, как легко проверить, получим (50), а если устремить в (52) к бесконечности $t_1 - t_2$ или $t_2 - t_3$, то (в случае достаточно быстрого исчезновения функции $G_{1,\,23}$ при $\max\,(t_{12},\ t_{23}) \to \infty$) в пределе получим нуль, как это и должно быть для перемешивающейся системы.

6. Трехиндексное соотношение для производной от коррелятора по внешней силе. Производную от коррелятора

$$G_{12,\,3} = [\delta \langle \widehat{B}_1 \widehat{B}_2 \rangle / \delta h_3]_{h \equiv 0} \qquad (17.53)$$

в равновесной точке называем биадмитансом.

Мы предполагаем, что $\langle \widehat{B}_1 \rangle_0 \equiv 0$. Если $\langle \widehat{B}_1 \rangle_0 \neq 0$, вместо (53) следует брать формулу $G_{12,\,3} = \delta \langle \widehat{B}_1,\ \widehat{B}_2 \rangle / \delta h_3$ при $h(t) \equiv 0$. Одно из ФДС квадратичной теории связывает биадмитанс (53) с адмитансом $G_{1,\,23}$. Займемся его выводом. Очевидно, имеем

$$\frac{\delta (\widehat{B}_1 \widehat{B}_2)}{\delta h_3} = \frac{\delta \widehat{B}_1}{\delta h_3}\, \widehat{B}_2 + \widehat{B}_1 \frac{\delta \widehat{B}_2}{\delta h_3}\, .$$

Применяя формулу (16.37), отсюда получаем

$$\frac{\delta\,(B_1 B_2)}{\delta h_3} = \frac{i}{\hbar} \eta_{13} [B_1,\ B_3]\, B_2 + \frac{i}{\hbar} \eta_{23} B_1 [B_2,\ B_3].$$

Усредняя последнее выражение и полагая $h(t) \equiv 0$ в соответствии с (53), будем иметь

$$(\hbar / i)\, G_{12,\,3} = \eta_{13} \langle [B_1,\ B_3]\, B_2 \rangle_0 + \eta_{23} \langle B_1 [B_2,\ B_3] \rangle_0. \qquad (17.54)$$

Справа стоят равновесные средние.

Используя формулу (16.56) при $D^0 = B_1$ и $Q = [B_2,\ B_3]$, находим

$$\langle B_1 [B_2,\ B_3] \rangle_0 = \Gamma_1^\dagger \langle [B_1,\ [B_2,\ B_3]] \rangle_0 = -\Gamma_1^\dagger V_{231} \qquad (17.55)$$

и аналогично

$$\langle [B_1, B_3]\, B_2 \rangle_0 = \Gamma^+_{13} \langle [[B_1, B_3], B_2] \rangle_0 = -\Gamma^-_2 V_{132}. \qquad (17.56)$$

Вследствие (55) и (56) формуле (54) можно придать вид

$$i\hbar G_{12,\,3} = \eta_{13} (\Gamma^-_2 V_{132}) + \eta_{23} (\Gamma^+_1 V_{231}). \qquad (17.57)$$

Поскольку Γ^-_2 во временном представлении содержит $p_2 = \partial/\partial t_2$, а $\eta_{13} = \eta\,(t_1 - t_3)$ не зависит от t_2, функция η_{13} коммутирует с Γ^-_2. По той же причине η_{23} коммутирует с Γ^+_1. Следовательно, (57) можно записать так:

$$i\hbar G_{12,\,3} = \Gamma^-_2 (\eta_{13} V_{132}) + \Gamma^+_1 (\eta_{23} V_{231}). \qquad (17.58)$$

Используя (40), а также (41), нетрудно получить

$$\eta_{12} V_{123} = a_{123} + a_{132} - a^{\text{в}}_{213} - a^{\text{в}}_{231} = -\hbar^2 \left(G_{1,\,23} - G^{\text{в}}_{2,\,13} \right).$$

Поэтому из (58) находим

$$-(i/\hbar)\, G_{12,\,3} = \Gamma^-_2 \left(G_{1,\,32} - G^{\text{в}}_{3,\,12} \right) + \Gamma^+_1 \left(G_{2,\,31} - G^{\text{в}}_{3,\,21} \right).$$

Объединяя два члена с $G^{\text{в}}_{3,12}$, окончательно будем иметь

$$G_{12,\,3} = i\hbar \left[\Gamma^-_2 G_{1,\,23} + \Gamma^+_1 G_{2,\,13} - \left(\Gamma^-_2 + \Gamma^+_1 \right) G^{\text{в}}_{3,\,12} \right]. \qquad (17.59)$$

Это и есть искомое ФДС.

Если в (59) поменять местами индексы 1 и 2, а затем сложить полученное равенство с (59) и сумму поделить пополам, то получим формулу

$$G^{\text{sym}}_{12,\,3} = \frac{1}{2} \left[\frac{\delta \langle [B_1, B_2]_+ \rangle}{\delta h_3} \right]_{h \equiv 0} =$$

$$= i\hbar \left[\Gamma_2 G_{1,\,23} + \Gamma_1 G_{2,\,13} - (\Gamma_1 + \Gamma_2)\, G^{\text{в}}_{3,\,12} \right]. \qquad (17.60)$$

В неквантовом пределе $\hbar \to 0$ из (59) или (60) получаем равенство

$$\beta G_{12,\,3} = p_2^{-1} G_{1,\,23} + p_1^{-1} G_{2,\,13} + p_3 p_1^{-1} p_2^{-1} G^{\text{в}}_{3,\,21}. \qquad (17.61)$$

7. Линейные и квадратичные ФДС с модифицированными адмитансами. Функция $Y_{1,23} = p_1 G_{1,23}$ — это модифицированный квадратичный адмитанс. Аналогично этому линейный модифицированный адмитанс определяется равенством $Y_{1,2} = p_1 G_{1,2}$. Используя $Y_{1,2}$, после дифференцирования обеих частей равенства (6) по t_1 и t_2 будем иметь

$$Y_{12} = kT \Theta^-_2 (Y_{1,\,2} + Y_{2,\,1}), \qquad (17.62)$$

где обозначено $Y_{12} = \langle \dot{B}_1, \dot{B}_2 \rangle_0 = \langle J_1, J_2 \rangle_0$, а также

$$\Theta^\pm (p) = i\beta\hbar p \Gamma^\pm (p). \qquad (17.63)$$

Из (31) дифференцированием по t_1, учитывая, что $p_1 = -p_2$, для модифицированного адмитанса получим соотношение взаимности

$$Y_{1,\,2} = Y^{\text{в}}_{2,\,1} \quad \text{или} \quad Y_{\alpha,\,\beta}(t_{12}) = \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta Y_{\beta,\,\alpha}(t_{12}). \qquad (17.64)$$

Квантовое квадратичное ФДС с модифицированным адмитансом можно получить из (44) дифференцированием по t_1, t_2, t_3. Оно имеет вид

$$Y_{123} = (kT)^2 \left[\Theta_2^- \Theta_3^- \left(Y_{1,\,23} - Y^{\text{в}}_{1,\,23}\right) + \Theta_1^+ \Theta_3^- \left(Y_{2,\,13} - Y^{\text{в}}_{2,\,13}\right) + \right.$$
$$\left. + \Theta_1^+ \Theta_2^+ \left(Y_{3,\,12} - Y^{\text{в}}_{3,\,12}\right)\right], \qquad (17.65)$$

где $Y_{123} = \langle J_1,\ J_2,\ J_3\rangle_0$.

Наконец, дифференцируя соотношение (59) по t_1 и t_2 и обозначая $[\delta \langle J_1,\ J_2\rangle/\delta h_3]_{h\equiv 0} = Y_{12,\,3}$, получаем

$$Y_{12,\,3} = kT\left[\Theta_2^- Y_{1,\,23} + \Theta_1^+ Y_{2,\,13} + \left(p_1\Theta_2^- + p_2\Theta_1^+\right) p_3^{-1} Y^{\text{в}}_{3,\,21}\right]. \qquad (17.66)$$

Из (65) и (66) нетрудно найти симметризованные функции

$$^1/_4 \langle [[J_1,\ J_2]_+,\ J_3]_+\rangle_0 = (kT)^2 \left[P_{12}\Theta_2\Theta_3 \left(Y_{1,\,23} - Y^{\text{в}}_{1,\,23}\right) + \right.$$
$$\left. + {}^1/_2 \left(\Theta_1^+\Theta_2^+ + \Theta_1^-\Theta_2^-\right)\left(Y_{3,\,12} - Y^{\text{в}}_{3,\,12}\right)\right], \qquad (17.67)$$
$$^1/_2 \left(\delta \langle [J_1,\ J_2]_+\rangle/\delta h_3\right)_0 = kT\left[P_{12}\Theta_2 Y_{1,\,23} + (p_1\Theta_2 + p_2\Theta_1)\, p_3^{-1} Y^{\text{в}}_{3,\,21}\right],$$

где $\Theta_l = (\Theta_l^+ + \Theta_l^-)/2$.

Операторы $\Theta^\pm$, Θ (см. (63)) выбраны так, что они в неквантовом пределе $\hbar \to 0$ переходят в единицу. При этом (65) переходит в (49), а (66) в простую формулу

$$\beta Y_{12,\,3} = Y_{1,\,23} + Y_{2,\,13} - Y^{\text{в}}_{3,\,12}. \qquad (17.68)$$

Последняя формула проще, чем (61), однако (59) несколько проще, чем (66). Поэтому нельзя сказать, при каких адмитансах $G \ldots$ или $Y \ldots$ ФДС принимают более простой вид.

8. Немарковские ФДС второго рода в случае, когда среди рассматриваемых параметров B_α имеется энергия. Если многовременные корреляторы энергии $\mathscr{H}_0(z)$ представляют интерес наряду с корреляторами прочих параметров $B_\alpha(z)$, $\alpha = 1, \ldots, r$, следует несколько видоизменить исходную формулу (16.1). Именно, вводя внешнюю силу $h_0(t)$, сопряженную с $\mathscr{H}_0(z)$, следует полагать

$$\mathscr{H}(z,\ h(t)) = \mathscr{H}_0(z) - \mathscr{H}_0(z)\, h_0(t) - \sum_{\alpha=1}^{r} B_\alpha(z)\, h_\alpha(t) =$$
$$= \mathscr{H}_0(z) - \sum_{\alpha=0}^{r} B_\alpha(z)\, h_\alpha(t) \qquad (17.69)$$

($B_0 \equiv \mathscr{H}_0$). Тогда ФДС, выведенные в настоящем параграфе, можно применять также для вычисления многовременных корреляторов энергии. Для этого нужно лишь в них полагать $\alpha_1 = 0,\ 1,\ \ldots,\ r$ и т. п.

В том случае, когда невозмущенный гамильтониан, соответствующий значениям $h_1 = 0, \ldots, h_r = 0$, представляется в форме

$$\mathscr{H}(z) = \mathscr{H}_0(z) - \sum_{\alpha=1}^{r} B_\alpha(z)\, a_\alpha^0$$

(см. 2.20), вместо (17.69) можно брать равенство

$$\mathscr{H}(z,\ h(t)) = \mathscr{H}_0(z) - \mathscr{H}_0(z)\,h_0(t) - \sum_{\alpha=1}^{r} B_\alpha(z)\left(a_\alpha^0 + h_\alpha(t)\right). \qquad (17.70)$$

Проиллюстрируем сказанное на простом примере.

Пример. Пусть имеется некоторая система, описываемая невозмущенным гамильтонианом $\mathscr{H}_0$, находящаяся в тепловом контакте с термостатом. Предположим, что этот контакт при отсутствии внешних сил описывается релаксационным уравнением

$$\dot{U}_0 = -\gamma\,(U_0 - U_0^0), \qquad (17.71)$$

где $U_0 = \langle\mathscr{H}_0\rangle$. Требуется найти равновесный двухвременной коррелятор $\langle\mathscr{H}_0(t_1),\ \mathscr{H}_0(t_2)\rangle$.

Для решения данной задачи запишем возмущенный гамильтониан (69), т. е. гамильтониан

$$\mathscr{H}(z,\ h_0(t)) = \mathscr{H}_0(z)\,[1 - h_0(t)], \qquad (17.72)$$

введя внешнюю «силу» $h_0(t)$. Если бы нам удалось найти адмитанс $G_{0,0}(t_1,\ t_2)$, определяемый формулой

$$\langle\mathscr{H}(t_1)\rangle = U_0^0 + \int G_{0,0}(t_1,\ t_2)\,h_0(t_2)\,dt_2$$

обычного вида (см (16 2)), то для отыскания коррелятора $\langle\mathscr{H}_0(t_1), \mathscr{H}_0(t_2)\rangle$ осталось бы лишь воспользоваться линейным ФДС. Поэтому займемся вычислением указанного адмитанса.

Предположим сначала, что теплообмен отсутствует, и найдем временную производную $d\mathscr{H}/dt$. Используя уравнения Гамильтона, нетрудно получить $d\mathscr{H}(z,\ h(t))/dt = \partial\mathscr{H}(z,\ h(t))/\partial t = -\mathscr{H}_0(z)\,\dot{h}_0(t)$ (учтено (72)). Усредняя полученное уравнение, находим

$$d\langle\mathscr{H}\rangle/dt = -U_0^0\dot{h}_0(t). \qquad (17.73)$$

Учитывая теперь наличие теплового контакта, уравнение (73) следует скомбинировать с релаксационным уравнением (71), что дает

$$\dot{U}_0 = -\gamma\,(U_0 - U_0^0) - U_0^0\dot{h}_0(t). \qquad (17.74)$$

Из этого уравнения уже нетрудно получить искомый адмитанс. Переходя в (74) к спектральному представлению, находим

$$G_{0,0}(\omega_1,\ \omega_2) = -i\omega_1\,(i\omega_1 + \gamma)^{-1}\,U_0^0\delta\,(\omega_1 + \omega_2).$$

Остается применить линейное ФДС (11) и получить

$$\langle\mathscr{H}_0(\omega_1),\ \mathscr{H}_0(\omega_2)\rangle = 2kT\gamma U_0^0\left(\omega_1^2 + \gamma^2\right)^{-1}\delta\,(\omega_1 + \omega_2),$$

$$S_{U_0}(\omega) = 2kT\gamma U_0^0\left(\omega_1^2 + \gamma^2\right)^{-1}.$$

Найденной спектральной плотности во временном представлении соответствует коррелятор $\langle\mathscr{H}_0(t_1),\ \mathscr{H}_0(t_2)\rangle = kTU_0^0\exp(-\gamma\,|t_{12}|)$. Рассмотренный пример является чисто иллюстративным, так как данный результат легко получить при помощи линейного марковского ФДС методом, изложенным в § 12. Однако метод данного пункта имеет то преимущество, что позволяет получить полностью обоснованное квантовое обобщение. Кроме того, он полезен в более сложных задачах, например, нелинейных, и в задачах с запаздыванием.

9. ФДС второго рода в модифицированном варианте. Немарковские ФДС можно привести к форме, аналогичной модифицированному варианту марковской теории, рассмотренному в пп. 5.5, 6.5, 10.3. В этом варианте вместо переменных термодинамических сил $h_i(t)$ следует рассматривать силы $\bar{h}_i(t) = h_i(t)/T$, вводя их формулами

$$T^{-1}\mathscr{H}(z, \bar{h}(t)) = T^{-1}\mathscr{H}_0(z) - \sum_{i=0}^{r} B_i(z)\bar{h}_i(t)$$

или

$$T^{-1}\mathscr{H}(z, \bar{h}(t)) = -\sum_{i=0}^{r} B_i(z)\left[\alpha_i^0 + \bar{h}_i(t)\right]$$

вместо (69), (70). При этом силы $\bar{h}_i$ в случае их неизменности во времени будут совпадать с термодинамическими силами X, которые фигурируют в модифицированном варианте марковской неравновесной термодинамики.

Адмитансы в данном варианте, естественно, следует вводить не формулой (16.4), а формулой

$$A_1 = A_1^0 + \overline{G}_{1,\,2}\bar{h}_2 + {}^1/_2\overline{G}_{1,\,23}\bar{h}_2\bar{h}_3 + {}^1/_6\overline{G}_{1,\,234}\bar{h}_2\bar{h}_3\bar{h}_4 + \dots .$$

Легко видеть, что при этом справедливы равенства

$$\overline{G}_{1,\,2\,\dots\,m} = T^{m-1}G_{1,\,2\,\dots\,m} \qquad \overline{Y}_{1\,\dots\,l,\,(l+1)\,\dots\,m} = T^{m-l}Y_{1\,\dots\,l,\,(l+1)\,\dots\,m}.$$

В данном варианте ФДС второго рода подвергнутся некоторому изменению. Например, вместо (62) и (65) будем иметь

$$Y_{12} = \overline{Y}_{12} = k\Theta_2^-(\overline{Y}_{1,\,2} + \overline{Y}_{2,\,1}),$$

$$Y_{123} = \overline{Y}_{123} = k^2\left[\Theta_2^-\Theta_3^-\left(\overline{Y}_{1,\,23} - \overline{Y}^{\text{в}}_{1,\,23}\right) + \right.$$

$$\left. + \Theta_1^+\Theta_3^-\left(\overline{Y}_{2,\,13} - \overline{Y}^{\text{в}}_{2,\,13}\right) + \Theta_1^+\Theta_2^+\left(\overline{Y}_{3,\,12} - \overline{Y}^{\text{в}}_{3,\,12}\right)\right].$$

Видим, что отличие новых формул от старых в том, что в них вместо kT выступает k. Напомним, что в этом же состояло отличие ФДС марковского модифицированного варианта от основного.

§ 18. Кубические ФДС второго рода

1. Некоторые формулы, касающиеся четырехиндексного среднего коррелятора и коммутатора. Кубические ФДС устанавливают связь между следующими четырехиндексными функциями: адмитансом $G_{1,\,234}$, биадмитансом

$$G_{12,\,34} = \left[\frac{\delta^2\langle\widehat{B}_1,\ \widehat{B}_2\rangle}{\delta h_3\,\delta h_4}\right]_{h=0}, \tag{18.1}$$

триадмитансом

$$G_{123,\,4} = [\delta \langle \hat{B}_1,\ \hat{B}_2,\ \hat{B}_3\rangle / \delta h_4]_{h=0} \tag{18.2}$$

и равновесным коррелятором

$$G_{1234} = \langle \hat{B}_1,\ \hat{B}_2,\ \hat{B}_3,\ \hat{B}_4\rangle_0. \tag{18.3}$$

Воспользуемся полученной ранее формулой (16.71). Используя обозначение (3) и равенство (16.72), ее можно записать так:

$$G_{1234} = \Gamma_1^+ \left[\Gamma_{34}^- \left(\Gamma_4^- V_{1234} + \Gamma_3^+ V_{1243}\right) + \Gamma_{24}^+ \Gamma_4^- V_{1324} + \Gamma_{42}^- \Gamma_2^+ V_{1342} + \right.$$
$$\left. + \Gamma_{23}^+ \left(\Gamma_3^- V_{1423} + \Gamma_2^+ V_{1432}\right)\right]. \tag{18.4}$$

Рассмотрим коммутаторную функцию $V_{1234} = \langle [[[B_1, B_2], B_3], B_4]\rangle_0$. Она удовлетворяет равенствам

$$V_{1234} + V_{2134} = 0, \quad V_{1234} + V_{2314} + V_{3124} = 0, \tag{18.5}$$

аналогичным (17.35). Первое из этих равенств справедливо по той причине, что V_{1234} содержит однократный коммутатор $[B_1, B_2]$, а второе — потому, что эта функция содержит двукратный коммутатор $[[B_1, B_2], B_3]$. Раскрывая коммутаторные скобки, получим

$$V_{1234} = G_{1234} - G_{2134} - G_{3124} + G_{3214} - G_{4123} +$$
$$+ G_{4213} + G_{4312} - G_{4321}. \tag{18.6}$$

Пользуясь этим равенством, нетрудно проверить, что имеет место еще одно соотношение симметрии:

$$V_{1234} + V_{2143} + V_{3412} + V_{4321} = 0. \tag{18.7}$$

Наконец, еще одно соотношение вытекает из условия временной обратимости. В самом деле, при выполнении условия (17.18) коррелятор (3) в силу (17.24) инвариантен относительно временного сопряжения: $G^{\text{в}}_{1234} = G_{1234}$. Учитывая (6), отсюда получаем

$$V^{\text{в}}_{1234} = V_{1234}. \tag{18.8}$$

Используем соотношения (5) и (8) при записи коммутатора V_{1234} в форме разложения по парциальным функциям. Возьмем такой вариант разложения:

$$V_{1234} = V^{(1)}_{1234} + V^{(2)}_{1234}, \tag{18.9}$$

где

$$V^{(1)}_{1234} = a_{1234} - a_{2134} - a_{2314} + a_{1324} + a_{1243} - a_{2143} -$$
$$- (a - a^{\text{в}})_{2341} + (a - a^{\text{в}})_{1342} - a^{\text{в}}_{3142} + a^{\text{в}}_{3241} + \text{в. с.} \tag{18.10}$$

и

$$V^{(2)}_{1234} = b_{2314} - b_{1324} - b_{3124} + b_{3214} + c_{1243} - c_{2143} +$$
$$+ d_{2341} - d_{1342} - (c + d)_{3142} + (c + d)_{3241} + \text{в. с.} \tag{18.11}$$

Добавление сопряженных по времени членов, обозначаемых в. с., обеспечивает справедливость равенства (8). Здесь a_{klmn}, b_{klmn}, c_{klmn}, d_{klmn} — парциальные функции, отличные от нуля только в области $t_k > t_l > t_m > t_n$. Легко проверить, что $V^{(1)}_{1234}$ и $V^{(2)}_{1234}$ порознь удовлетворяют равенствам (5) и (8). Мы видим, что V_{1234} определяется четырьмя независимыми парциальными функциями. Некоторые соотношения между ними даются равенством (7), которое еще не использовано. Подстановка (9), (10), (11) в (7) приводит к таким равенствам для парциальных функций:

$$c_{1234} + \tilde{c}_{1234} = 0, \qquad b_{1234} + \tilde{b}_{1234} + d_{1234} + \tilde{d}_{1234} = 0, \tag{18.12}$$

где обозначено $\tilde{c}_{1234} = c^{\text{в}}_{4321}$ и т. п. (функция $\tilde{c}_{1234}$ отлична от нуля в той же области, где и c_{1234}).

Функция (11) в отличие от (10) обращается в нуль в области $t_1 > t_2 > t_3 > t_4$. Поэтому, если подставить (9) в равенство (16.42), взятое при $m = 4$, то получим

$$V_{1234}\eta_{1234} = a_{1234}; \tag{18.13}$$

$$a_{1234} = (\hbar/i)^3 G_{1,\,234}\eta_{1234}. \tag{18.14}$$

Следовательно, функцию (10) можно найти, зная адмитанс $G_{1,\,234}$. Назовем эту функцию диссипационно-определяемой. Равенств (12) недостаточно для того, чтобы определить функции b, c, d, а следовательно, и $V^{(2)}_{1234}$ при известной парциальной функции (13). Поэтому будем называть функцию (11) диссипационно-неопределяемой. Чтобы полностью определить b, c, d, а с ними и $V^{(2)}_{1234}$, нужно задать еще, скажем, парциальную функцию b и две «половинки» c—$\tilde{c}$ и d—$\tilde{d}$. Итак, в кубической теории (а также при более высоких нелинейностях) не удается полностью выразить коррелятор (3), а следовательно, и другие функции (1), (2) через адмитанс $G_{1,\,234}$. Возможность выразить все функции с фиксированным числом индексов через адмитанс является «привилегией» линейной и квадратичной теории. Напомним, что такое положение было и в марковской теории (см. § 10). Несмотря на отмеченное обстоятельство, в кубической теории имеются соотношения, затрагивающие адмитанс и функции (1)—(3), которые будут выведены.

Вследствие (16.44) и (13) имеем $(\hbar/i)^3 G_{1,\,234} = P_{234}a_{1234}$. Учитывая это равенство, формулу (10), так нетрудно проверить, можно записать в виде

$$V^{(1)}_{1234} = (\hbar/i)^3 \left[G_{1,\,234} - G_{2,\,134} - \text{в. с.}\right]. \tag{18.15}$$

Это равенство напоминает формулу (17.42) квадратичной теории.

2. Соотношение, определяющее диссипационно-определяемую часть коррелятора. Подставляя (9) в (4), будем иметь

$$G_{1234} = G^{(1)}_{1234} + G^{(2)}_{1234}, \tag{18.16}$$

где

$$G^{(j)}_{1234} = \Gamma^{+}_{1}\left[\Gamma^{-}_{34}\left(\Gamma^{-}_{4}V^{(j)}_{1234} + \Gamma^{+}_{3}V^{(j)}_{1243}\right) + \Gamma^{+}_{24}\Gamma^{-}_{4}V^{(j)}_{1324} + \Gamma^{-}_{24}\Gamma^{+}_{2}V^{(j)}_{1342} + \right.$$
$$\left. + \Gamma^{+}_{23}\left(\Gamma^{-}_{3}V^{(j)}_{1423} + \Gamma^{+}_{2}V^{(j)}_{1432}\right)\right], \quad j = 1,\ 2. \tag{18.17}$$

Подставим сюда при $j=1$ равенство (15) и приведем подобные члены. Используя симметрию адмитансов типа (16.5), имеем

$$G_{1234}^{(1)}=-(\hbar/i)^3\Gamma_1^+[\Gamma_{34}^-(\Gamma_4^-+\Gamma_3^+)(G_{2,\ 134}-G_{1,\ 234})+$$
$$+(\Gamma_{24}^+\Gamma_4^-+\Gamma_{24}^-\Gamma_2^+)(G_{3,\ 124}-G_{1,\ 234})+\Gamma_{23}^+(\Gamma_3^-+\Gamma_2^+)\times$$
$$\times(G_{4,\ 123}-G_{1,\ 234})-\text{в. с.}].$$

Если теперь принять во внимание тождества (16.75), то получим

$$G_{1234}^{(1)}=-i\hbar^3\Gamma_1^+[\Gamma_3^-\Gamma_4^-(G_{2,\ 134}-G_{1,\ 234})+\Gamma_2^+\Gamma_4^-(G_{3,\ 124}-G_{1,\ 234})+$$
$$+\Gamma_2^+\Gamma_3^+(G_{4,\ 123}-G_{1,\ 234})-\text{в. с.}]. \quad (18.17\text{а})$$

Наконец, используя (16.74), находим

$$G_{1234}^{(1)}=-i\hbar^3[\Gamma_2^-\Gamma_3^-\Gamma_4^-(G_{1,\ 234}-G_{1,\ 234}^{\text{в}})+\Gamma_1^+\Gamma_3^-\Gamma_4^-(G_{2,\ 134}-G_{2,\ 134}^{\text{в}})+$$
$$+\Gamma_1^+\Gamma_2^+\Gamma_4^-(G_{3,\ 124}-G_{3,\ 124}^{\text{в}})+\Gamma_1^+\Gamma_2^+\Gamma_3^+(G_{4,\ 123}-G_{4,\ 123}^{\text{в}})]. \quad (18.18)$$

Видим, что полученное выражение имеет такую же структуру, что и (17.44).

Рассмотрим теперь симметризованное выражение

$$(G_{1234}^{(1)})^{\text{sym}}={}^1/_8(G_{1234}^{(1)}+G_{1243}^{(1)}+G_{1342}^{(1)}+G_{1432}^{(1)}+$$
$$+G_{2341}^{(1)}+G_{2431}^{(1)}+G_{3421}^{(1)}+G_{4321}^{(1)}), \quad (18.19)$$

которое является корреляторным аналогом диссипационно-определяемой части симметризованного момента ${}^1/_8\langle[B_1,[B_2,[B_3,B_4]_+]_+]_+\rangle_0$. Из (17а) для него вытекает формула

$$(G_{1234}^{(1)})^{\text{sym}}=-i\hbar^3\Gamma_1[(\Gamma_3\Gamma_4+{}^1/_4)\widetilde{G}_{2,\ 134}+\Gamma_2P_{34}\Gamma_4\widetilde{G}_{3,\ 124}], \quad (18.20)$$

где

$$\widetilde{G}_{2,\ 134}=G_{2,\ 134}-G_{2,\ 134}^{\text{в}}-G_{1,\ 234}+G_{1,\ 234}^{\text{в}}.$$

Она аналогична формуле (17.46) квадратичной теории. *Из* (19) или (18) нетрудно получить также диссипационно-определяемую часть коррелятора, полностью симметризованного по всем четырем индексам. Это выражение более сложное, и мы его не будем приводить.

3. Диссипационно-определяемая часть триадмитанса. Сначала найдем, как триадмитанс (2) выражается через коммутатор V_{1234}. Имеем

$$\frac{\delta(B_1B_2B_3)}{\delta h_4}=\frac{\delta B_1}{\delta h_4}B_2B_3+B_1\frac{\delta B_2}{\delta h_4}B_3+B_1B_2\frac{\delta B_3}{\delta h_4}.$$

Учитывая (16.37), отсюда получаем

$$\delta(B_1B_2B_3)/\delta h_4=(i/\hbar)(\eta_{14}[B_1,B_4]B_2B_3+$$
$$+\eta_{24}B_1[B_2,B_4]B_3+\eta_{34}B_1B_2[B_3,B_4]).$$

Поэтому триадмитанс (2) можно записать так:

$$(\hbar/i)G_{123,\ 4}=\eta_{14}\langle[B_1,B_4]B_2B_3\rangle_0+\eta_{24}\langle B_1[B_2,B_4]B_3\rangle_0+$$
$$+\eta_{34}\langle B_1B_2[B_3,B_4]\rangle_0. \quad (18.21)$$

Пользуясь формулами (16.63), (16.64), (16.65) при $D = [B_k, \ B_4]$, из (21) находим

$$(\hbar/i)\,G_{123,\ 4} = \eta_{14}\Gamma_{23}^{-}\left(\Gamma_3^{-}V_{1423} + \Gamma_2^{+}V_{1432}\right) +$$

$$+ \eta_{24}\left(\Gamma_{13}^{+}\Gamma_3^{-}V_{2413} + \Gamma_{13}^{-}\Gamma_1^{+}V_{2431}\right) + \eta_{34}\Gamma_{12}^{+}\left(\Gamma_2^{-}V_{3412} + \Gamma_1^{+}V_{3421}\right). \quad (18.22)$$

Здесь использовано (16.72). В первом члене в правой части (22) можно переставить η_{14} и Γ_{23}^{-}, Γ_3^{-}, Γ_2^{+} (и аналогично в других членах). Возможность этой перестановки обеспечивается тем, что в η_{14}, с одной стороны, и в Γ_{23}^{-}, Γ_3^{-}, Γ_2^{+} — с другой, входят различные временные аргументы. Подставляя, кроме того, (9), из (22) будем иметь

$$G_{123,\ 4} = G_{123,\ 4}^{(1)} + G_{123,\ 4}^{(2)}, \quad (18.23)$$

где

$$(\hbar/i)\,G_{123,\ 4}^{(j)} = \Gamma_{23}^{-}\left[\Gamma_3^{-}\left(\eta_{14}V_{1423}^{(j)}\right) + \Gamma_2^{+}\left(\eta_{14}V_{1432}^{(j)}\right)\right] + \Gamma_{13}^{+}\Gamma_3^{-}\left(\eta_{24}V_{2413}^{(j)}\right) +$$

$$+ \Gamma_{13}^{-}\Gamma_1^{+}\left(\eta_{24}V_{2431}^{(j)}\right) + \Gamma_{12}^{+}\left[\Gamma_2^{-}\left(\eta_{34}V_{3412}^{(j)}\right) + \Gamma_1^{+}\left(\eta_{34}V_{3421}\right)\right] \quad (18.24)$$

($j = 1, \ 2$). Используя (15), находим

$$\eta_{12}V_{1234}^{(1)} = (\hbar/i)^3\left(G_{1,\ 234} + G_{2,\ 134}^{\text{в}}\right). \quad (18.25)$$

Подставляя (25) в равенство (24), взятое при $j = 1$, получаем диссипационно-определяемую часть триадмитанса:

$$(i/\hbar)^2\,G_{123,\ 4}^{(1)} = \Gamma_{23}^{-}\left(\Gamma_3^{-} + \Gamma_2^{+}\right)\left(G_{1,\ 234} + G_{4,\ 123}^{\text{в}}\right) +$$

$$+ \left(\Gamma_{13}^{+}\Gamma_3^{-} + \Gamma_{13}^{-}\Gamma_1^{+}\right)\left(G_{2,\ 134} + G_{4,\ 123}^{\text{в}}\right) + \Gamma_{12}^{+}\left(\Gamma_2^{-} + \Gamma_1^{+}\right)\left(G_{3,\ 124} + G_{4,\ 123}^{\text{в}}\right)$$

или, если учесть (16.75),

$$G_{123,\ 4}^{(1)} = -\hbar^2\left[\Gamma_2^{-}\Gamma_3^{-}G_{1,\ 234} + \Gamma_1^{+}\Gamma_3^{-}G_{2,\ 134} + \Gamma_1^{+}\Gamma_2^{+}G_{3,\ 124} +\right.$$

$$\left. + \left(\Gamma_2^{-}\Gamma_3^{-} + \Gamma_1^{+}\Gamma_3^{-} + \Gamma_1^{+}\Gamma_2^{+}\right)G_{4,\ 123}^{\text{в}}\right]. \quad (18.26)$$

Отсюда, в частности, нетрудно получить, что симметризованный триадмитанс

$$\left(G_{123,\ 4}^{(1)}\right)^{\text{sym}} = {}^1\!/_4\left(G_{123,\ 4}^{(1)} + G_{132,\ 4}^{(1)} + G_{231,\ 4}^{(1)} + G_{321,\ 4}^{(1)}\right)$$

определяется формулой

$$\left(G_{123,\ 4}^{(1)}\right)^{\text{sym}} = -\hbar^2\left[\left(\Gamma_2\Gamma_3 + {}^1\!/_4\right)\left(G_{1,\ 234} + G_{4,\ 124}^{\text{в}}\right) +\right.$$

$$\left. + \boldsymbol{\Gamma}_1 P_{23}\Gamma_3\left(G_{2,\ 134} + G_{4,\ 123}^{\text{в}}\right)\right]. \quad (18.26\text{a})$$

Структура правой части здесь такая же, как и в (20).

4. Диссипационно-определяемая часть биадмитанса. В биадмитанс (1) входит вторая производная по силам. Имеем

$$\frac{\delta^2(B_1B_2)}{\delta h_3\,\delta h_4} = \frac{\delta^2B_1}{\delta h_3\,\delta h_4}B_2 + \frac{\delta B_1}{\delta h_3}\frac{\delta B_2}{\delta h_4} + \frac{\delta B_1}{\delta h_4}\frac{\delta B_2}{\delta h_3} + B_1\frac{\delta^2B_2}{\delta h_3\,\delta h_4}. \quad (18.27)$$

Найдем вторую производную, входящую в первый член. Если $t_1 > t_3 > t_4$, то, применяя (16.39), имеем

$$\frac{\delta^2B_1}{\delta h_3\,\delta h_4} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2[[B_1, \ B_3], \ B_4].$$

Учитывая также возможность неравенства $t_1 > t_4 > t_3$, при котором справедливо аналогичное выражение, получаем повсеместную формулу

$$\frac{\delta^2 B_1}{\delta h_3 \, \delta h_4} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \{\eta_{134} [[B_1, B_3], B_4] + \eta_{143} [[B_1, B_4], B_3]\}.$$

Аналогичным образом можно записать вторую производную в последнем члене в правой части (27). Раскрывая, кроме того, первые производные при помощи (16.37), из (27) будем иметь

$$\left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \left\langle \frac{\delta^2 (B_1 B_2)}{\delta h_3 \, \delta h_4} \right\rangle = P_{34} \{\eta_{134} \langle [[B_1, B_3], B_4] B_2 \rangle + \\ + \eta_{13}\eta_{24} \langle [B_1, B_3] [B_2, B_4] \rangle + \eta_{234} \langle B_1 [[B_2, B_3], B_4] \rangle\}. \quad (18.28)$$

Здесь следует положить $h(t) \equiv 0$, после чего левая часть равенства превратится в $-\hbar^2 G_{12,\,34}$, а в правую часть войдут равновесные средние. Используя (16.57) при $D = [[B_i, B_j], B_k]$, находим

$$\begin{aligned} &\langle [[B_1, B_3], B_4] B_2 \rangle_0 = \Gamma^+_{134} \langle [[[B_1, B_3], B_4], B_2] \rangle_0 = -\Gamma^-_2 V_{1342}, \\ &\langle B_1 [[B_2, B_3], B_4] \rangle_0 = -\Gamma^+_1 V_{2341}. \end{aligned} \quad (18.29)$$

Теперь выразим через V_{1234} средние типа $\langle [B_1, B_3] [B_2, B_4] \rangle_0$. Снова используя (16.57) при $D = [B_1, B_3]$, имеем

$$\langle [B_1, B_3] [B_2, B_4] \rangle_0 = \Gamma^+_{13} \langle [[B_1, B_3], [B_2, B_4]] \rangle_0. \quad (18.30)$$

Двукратный коммутатор обладает свойством

$$[[A, C], D] + [[C, D], A] + [[D, A], C] = 0$$

(см. второе равенство (17.35)). Поэтому

$$\langle [[B_1, B_3], [B_2, B_4]] \rangle_0 = -\langle [[B_3, [B_2, B_4]], B_1] \rangle_0 - \\ - \langle [[[B_2, B_4], B_1], B_3] \rangle_0 = V_{2431} - V_{2413}. \quad (18.31)$$

Вследствие (29), (30), (31) из (28) получаем

$$-\hbar^2 G_{12,\,34} = P_{34} [-\eta_{134} \Gamma^-_2 V_{1342} - \eta_{234} \Gamma^+_1 V_{2341} + \\ + \eta_{13}\eta_{24} \Gamma^+_{13} (V_{2431} - V_{2413})]. \quad (18.32)$$

Здесь можно поменять местами функции η и операторы $\Gamma^\pm$. При этом нужно заметить, что η_{13} и Γ^+_{13} коммутируют по той причине, что в η_{13} входит разность времен $t_1 - t_3$, а в Γ^+_{13} — оператор $\partial/\partial t_1 + \partial/\partial t_3$. Легко проверить, что $t_1 - t_3$ и $\partial/\partial t_1 + \partial/\partial t_3$ коммутируют. В результате приведем (32) к виду

$$\hbar^2 G_{12,\,34} = P_{34} \{\Gamma^-_2 (\eta_{134} V_{1342}) + \Gamma^+_1 (\eta_{234} V_{2341}) - \\ - \Gamma^+_{13} [\eta_{13}\eta_{24} (V_{2431} - V_{2413})]\}. \quad (18.33)$$

Последний член в фигурных скобках, используя (7), можно записать так: $\Gamma^-_{24} \eta_{13}\eta_{24} (V_{1324} - V_{1342})$.

Подставляя в (33) разложение (9), получаем биадмитанс в виде суммы диссипационно-определяемой и неопределяемой частей:

$$G_{12,\ 34} = G^{(1)}_{12,\ 34} + G^{(2)}_{12,\ 34}, \tag{18.34}$$

где

$$\hbar^2 G^{(j)}_{12,\ 34} = P_{34}\left[\Gamma_2^- \eta_{134} V^{(j)}_{1342} + \Gamma_1^+ \eta_{234} V^{(j)}_{2341} + \Gamma_{24}^- \eta_{13}\eta_{24}\left(V^{(j)}_{1324} - V^{(j)}_{1342}\right)\right]. \tag{18.35}$$

Для определения $G^{(1)}_{12,\ 34}$ остается подставить в последнее равенство, взятое при $j = 1$, формулу (15) или (25). Легко видеть, что член с $\eta_{13}\left(V^{(1)}_{1324} - V^{(1)}_{1342}\right)$ исчезает. Поэтому получаем

$$G^{(1)}_{12,\ 34} = i\hbar P_{34}\left(\Gamma_2^- \eta_{34} G_{1,\ 234} + \Gamma_1^+ \eta_{34} G_{2,\ 134}\right),$$

или

$$G^{(1)}_{12,\ 34} = i\hbar\left(\Gamma_2^- G_{1,\ 234} + \Gamma_1^+ G_{2,\ 134}\right). \tag{18.36}$$

Здесь учтено, что $\eta_{123} G^{\text{в}}_{2,\ 134} = 0$, поскольку $\eta_{321} G_{2,\ 134} = 0$. Если в (36) произвести симметризацию по индексам 1 и 2, то будем иметь

$$\left(G^{(1)}_{12,\ 34}\right)^{\text{sym}} = {}^1/_2\left(G^{(1)}_{12,\ 34} + G^{(1)}_{21,\ 34}\right) = i\hbar\left(\Gamma_2 G_{1,\ 234} + \Gamma_1 G_{2,\ 134}\right).$$

Итак, диссипационно-определяемая часть биадмитанса найдена. Заметим, что в двух последних пунктах, мы, вместо того чтобы вычислять средние производные от корреляторов, вычисляли средние производные от моментов. Эта подмена не является принципиальной. Дело в том, что различие между этими средними относится к классу произвольных функций типа (16.70), которые можно добавлять в полученные выражения (22) и (33), благодаря присутствию операторов $\Gamma_k^{\mp}$. Эти функции являются, по существу, «константами интегрирования» данных операторов.

5. Два соотношения для диссипационно-неопределяемой части биадмитанса. Принимая во внимание (11), нетрудно получить

$$\begin{aligned} P_{23}\eta_{123} V^{(2)}_{1234} &= P_{23}\left[\tilde{b}_{4123} + c_{1243} + (\tilde{c} + \tilde{d})_{1423}\right] \equiv M_{1423},\\ \eta_{12}\eta_{34}\left(V^{(2)}_{1234} - V^{(2)}_{1243}\right) &= -(b + \tilde{c} + \tilde{d})_{1324} - (\tilde{b} + c + d)_{3142} -\\ &\quad - (b + \tilde{b})_{3124} - (d + \tilde{d})_{1342} - c_{1234} - \tilde{c}_{3412} \equiv N_{1324} \end{aligned} \tag{18.37}$$

(эти выражения мы обозначаем M_{1423}, N_{1324}). При этих обозначениях формулу (35) при $j = 2$ можно записать так:

$$\hbar^2 G^{(2)}_{12,\ 34} = \Gamma_2^- M_{1234} + \Gamma_1^+ M_{2134} + \Gamma_{24}^- N_{1234} + \Gamma_{23}^- N_{1243}. \tag{18.38}$$

Используя разложения (37) по парциальным функциям, а также (12), нетрудно проверить, что входящие сюда функции обладают такими свойствами:

$$\begin{aligned} &M_{1234} = M_{1243}, \quad N_{1234} = -N_{2143}, \quad N^{\text{в}}_{1234} = N_{3412},\\ &M^{\text{в}}_{1234} + M_{3412} = -N_{3412}, \quad M_{1234} - M_{2134} + N_{1234} + N_{1243} = 0. \end{aligned} \tag{18.39}$$

Не все из этих свойств являются независимыми: можно показать, что третье следует из четвертого, а последнее свойство вытекает из остальных.

Далее, используя (37) и (12), можно убедиться, что функция

$$U_{1234} \equiv \eta_{12} V^{(2)}_{1234} = \bar{b}_{4132} - b_{1324} - b_{3124} + \bar{b}_{4123} + c_{1243} - \tilde{c}_{3412} + \\ + \bar{d}_{1432} - d_{1342} - (c + d)_{3142} + (\bar{c} + \bar{d})_{1423} \quad (18.40)$$

представляется через указанные функции следующим образом:

$$U_{1234} = M_{1234} + M_{1423} + N_{1324}. \quad (18.41)$$

Нетрудно доказать, что диссипационно-неопределяемая часть биадмитанса удовлетворяет соотношению

$$G^{(2)}_{12,\,34} = G^{(2)}_{21,\,34}. \quad (18.42)$$

В самом деле, используя (38), а также (16.72) и второе равенство (39), получаем

$$\hbar^2 \left(G^{(2)}_{12,\,34} - G^{(2)}_{21,\,34} \right) = -M_{1234} + M_{2134} - N_{1234} - N_{1243}.$$

Отсюда вытекает (42) в силу последнего равенства (39).

Второе соотношение, которому удовлетворяет $G^{(2)}_{12,\,34}$, имеет вид

$$\Gamma_3^- \Gamma_4^- G^{(2)\,\text{в}}_{12,\,34} = \Gamma_1^+ \Gamma_2^+ G^{(2)}_{34,\,12}. \quad (18.43)$$

Для его доказательства подставим (38) в левую часть равенства и преобразуем полученное выражение так, чтобы в каждом члене стоял оператор Γ_1^+. Для этого нужно использовать (16.77) и тождество (16.74), т. е. равенство

$$\Gamma_2^- \Gamma_3^- \Gamma_4^- = -\Gamma_1^+ \left(\Gamma_3^- \Gamma_4^- + \Gamma_2^+ \Gamma_4^- + \Gamma_2^+ \Gamma_3^+ \right) \quad (18.44)$$

при $p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = 0$. После этого члены с $\Gamma_1^+ \Gamma_3^- \Gamma_4^-$ сократятся. Вследствие последнего равенства (39) мы получим

$$\Gamma_3^- \Gamma_4^- G^{(2)\,\text{в}}_{12,\,34} = -\Gamma_1^+ \Gamma_2^+ \left[\Gamma_4^- (M_{1234} + N_{1234})^{\text{в}} + \Gamma_3^+ M^{\text{в}}_{1234} + \\ + \left(\Gamma_4^- + \Gamma_{13}^+ \right) N^{\text{в}}_{1234} + \left(\Gamma_3^- + \Gamma_{14}^+ \right) N^{\text{в}}_{1243} \right]. \quad (18.45)$$

Вместо $\Gamma_3^- + \Gamma_{14}^+$ здесь можно взять $\Gamma_3^+ + \Gamma_{14}^-$. Принимая во внимание (45) и используя (38) для подстановки в правую часть (43), уже нетрудно доказать (43), если использовать второе, третье и четвертое равенства (39).

Соотношению (43) можно придать несколько другой вид. Умножая его на $\exp(i\beta\hbar\,(p_3 + p_4)/2) = \exp(-i\beta\hbar\,(p_1 + p_2)/2)$ и учитывая определение операторов $\Gamma^\pm$, нетрудно получить

$$\Gamma_3' \Gamma_4' G^{(2)\,\text{в}}_{12,\,34} = \Gamma_1' \Gamma_2' G^{(2)}_{34,\,12}, \quad (18.46)$$

где

$$\Gamma'(p) = \left(\Gamma^+ \Gamma^- \right)^{1/2} = \left[2\,\mathrm{sh}\,({}^1/{}_2 i\beta\hbar p) \right]^{-1}.$$

Если в найденные соотношения (42), (43) или (46) подставить

$$G^{(2)}_{12,\,34} = G_{12,\,34} - G^{(1)}_{12,\,34} = G_{12,\,34} - i\hbar \left(\Gamma_2^- G_{1,\,234} + \Gamma_1^+ G_{2,\,134} \right),$$

где учтено (36), или симметризованное выражение

$$G^{(2)}_{12,\,34} = G^{\mathrm{sym}}_{12,\,34} - i\hbar\,(\Gamma_2 G_{1,\,234} - \Gamma_1 G_{2,\,134}),$$

то получим равенства, затрагивающие полный биадмитанс $G_{12,\,34}$ или его симметризованный вариант $G^{\mathrm{sym}}_{12,\,34} = {}^1/_2\,(G_{12,\,34} + G_{21,\,34})$.

6. Соотношения для диссипационно-неопределяемой части триадмитанса. Равенствами

$$\begin{aligned} \hbar^2 G^{-\,(2)}_{12,\,34} &= \Gamma_2^- M_{1234} + \Gamma_{24}^- N_{1234}, \\ \hbar^2 G^{+\,(2)}_{12,\,34} &= \Gamma_2^+ M_{1234} + \Gamma_{24}^+ N_{1234} \end{aligned} \tag{18.47}$$

определим функции $G^{\pm}_{12,\,34}$. Нетрудно видеть, что с их помощью равенство (38) записывается в виде

$$G^{(2)}_{12,\,34} = G^{-\,(2)}_{12,\,34} + G^{+\,(2)}_{21,\,34}. \tag{18.48}$$

Можно убедиться, что справедлива формула

$$G^{(2)}_{123,\,4} = i\hbar\,(\Gamma_3^- G^{(2)}_{12,\,34} + \Gamma_2^- G^{-\,(2)}_{13,\,24} + \Gamma_2^+ G^{+\,(2)}_{31,\,24} + \Gamma_1^+ G^{(2)}_{23,\,14}). \tag{18.49}$$

Для этого следует учесть формулу (24) при $j = 2$. Используя обозначение (40), имеем

$$\begin{aligned} G^{(2)}_{123,\,4} = (i/\hbar)\,[\Gamma_{23}^-\,(\Gamma_3^- U_{1423} + \Gamma_2^+ U_{1432}) + \Gamma_{13}^+ \Gamma_3^- U_{2413} + {} \\ + \Gamma_{13}^- \Gamma_1^+ U_{2431} + \Gamma_{12}^+\,(\Gamma_2^- U_{3412} + \Gamma_1^+ U_{3421})]. \end{aligned} \tag{18.50}$$

С другой стороны, подставим (48) и (47) в правую часть (49). После этого используем (16.75) для того, чтобы вместо $\Gamma_k^{\pm}\Gamma_l^{\pm}$ стояли только произведения операторов типа $\Gamma_k^{\pm}\Gamma_{kl}^{\pm}$. Далее, используя (16.72), все произведения типа $\Gamma_k^{\pm}\Gamma_{lm}^{\pm}$ переведем в произведения $\Gamma_k^{\pm}\Gamma_{kl}^{\pm}$. Будут лишь такие варианты этого произведения: $\Gamma_3^-\Gamma_{23}^-$, $\Gamma_2^+\Gamma_{23}^-$, $\Gamma_3^-\Gamma_{13}^+$, $\Gamma_1^+\Gamma_{13}^-$, $\Gamma_1^+\Gamma_{12}^+$, $\Gamma_2^-\Gamma_{12}^+$, т. е. такие же как и в (50). Вследствие (41) множители перед $\Gamma_3^-\Gamma_{23}^-$, $\Gamma_2^+\Gamma_{23}^-$ и т. д. будут равняться соответствующим множителям в правой части (50). Следовательно, равенство (49) выполняется.

В неквантовом пределе из (49) получаем соотношение

$$G^{(2)}_{123,\,4} = kT\,(p_3^{-1} G^{(2)}_{12,\,34} + p_2^{-1} G^{(2)}_{13,\,24} + p_1^{-1} G^{(2)}_{23,\,14}).$$

Отсюда видно, что триадмитанс выражается через биадмитанс и обычный адмитанс. Возвращаясь к квантовому случаю, видим, что триадмитанс не удается выразить только через адмитанс и биадмитанс, но, комбинируя (48) и (49), можно выразить $G^{\pm\,(2)}_{12,\,34}$ через $G^{(2)}_{12,\,34}$ и $G^{(2)}_{123,\,4}$:

$$\begin{aligned} G^{-\,(2)}_{13,\,24} &= (i/\hbar)\,G^{(2)}_{123,\,4} + \Gamma_3^- G^{(2)}_{12,\,34} + \Gamma_2^+ G^{(2)}_{13,\,24} + \Gamma_1^+ G^{(2)}_{23,\,14}, \\ G^{+\,(2)}_{31,\,24} &= -(i/\hbar)\,G^{(2)}_{123,\,4} - \Gamma_3^- G^{(2)}_{12,\,34} - \Gamma_2^- G^{(2)}_{13,\,24} - \Gamma_1^+ G^{(2)}_{23,\,14}. \end{aligned} \tag{18.51}$$

Зная $G^{(2)}_{123,\,4}$ и $G^{(2)}_{12,\,34}$, можно найти не только $G^{\pm\,(2)}_{12,\,34}$, но и функции M_{1234} и N_{1234}, входящие в (47). В самом деле, равенства (47) можно рассматривать как линейную систему уравнений для M_{1234} и N_{1234}.

Данная система является невырожденной (в квантовом случае). Решая эту систему, нетрудно получить

$$\begin{aligned} M_{1234} &= \hbar^2\Delta^{-1}\left(\Gamma_{24}^{+} G^{-\,(2)}_{12,\,34} - \Gamma_{24}^{-} G^{+\,(2)}_{12,\,34}\right), \\ N_{1234} &= \hbar^2\Delta^{-1}\left(\Gamma_{2}^{-} G^{+\,(2)}_{12,\,34} - \Gamma_{2}^{+} G^{-\,(2)}_{12,\,34}\right), \end{aligned} \tag{18.52}$$

где $\Delta = \Gamma_2^- - \Gamma_{24}^-$. Если теперь подставить (51) в (52), а затем найденные выражения подставить в (39), то получим большое число соотношений, которыми в квантовом случае связаны между собой триадмитанс $G_{123,\,4}$, биадмитанс $G_{12,\,34}$, а также адмитанс $G_{1,\,234}$ (если перейти к полным функциям (34), (23)).

7. Соотношения для диссипационно-неопределяемой части равновесного коррелятора. Эта часть определяется формулой (17) при $j = 2$. Имеем $V^{(2)}_{1234} = (\eta_{12} + \eta_{21})\, V^{(2)}_{1234} = \eta_{12} V^{(2)}_{1234} - \eta_{21} V^{(2)}_{2134}$. Поэтому функцию $V^{(2)}_{1234}$ можно записать через функцию (40): $V^{(2)}_{1234} = U_{1234} - U_{2134}$. Учитывая это, из (17) получаем

$$\begin{aligned} G^{(2)}_{1234} = \Gamma_1^{+}\,[&\Gamma_4^{-}\Gamma_{34}^{-}(U_{1234} - U_{2134}) + \Gamma_3^{+}\Gamma_{34}^{-}(U_{1243} - U_{2143}) + \\ &+ \Gamma_4^{-}\Gamma_{24}^{+}(U_{1324} - U_{3124}) + \Gamma_2^{+}\Gamma_{24}^{-}(U_{1342} - U_{3142}) + \\ &+ \Gamma_3^{-}\Gamma_{23}^{+}(U_{1423} - U_{4123}) + \Gamma_2^{+}\Gamma_{23}^{+}(U_{1432} - U_{4132})]. \end{aligned} \tag{18.53}$$

Введем функции

$$\hbar^2 C^{\pm}_{1234} = \Gamma_2^{\pm} M_{1234}, \qquad \hbar^2 D_{1234} = \Gamma_{24}^{-} N_{1234}, \tag{18.54}$$

так что равенства (47) принимают вид

$$G^{-\,(2)}_{12,\,34} = C^{-}_{1234} + D_{1234}, \qquad G^{+\,(2)}_{12,\,34} = C^{+}_{1234} + D_{2143} \tag{18.55}$$

($D_{2143} = \Gamma_{13}^{-} N_{2143} = -\Gamma_{24}^{+} N_{2143}$ совпадает с $\Gamma_{24}^{+} N_{1234}$ в силу (39)).

Можно доказать следующее равенство:

$$\begin{aligned} G^{(2)}_{1234} = (i\hbar)^2\,[&\Gamma_3^{-}\Gamma_4^{-} G^{(2)}_{12,\,34} + \Gamma_4^{-}\left(\Gamma_2^{-} G^{-\,(2)}_{13,\,24} + \Gamma_2^{+} G^{+\,(2)}_{31,\,24}\right) + \\ &+ \Gamma_2^{-}\Gamma_3^{-} C^{-}_{1423} + \Gamma_2^{+}\Gamma_3^{+} C^{+}_{4123} + \Gamma_2^{-}\Gamma_3^{+} D_{1423} + \Gamma_2^{+}\Gamma_3^{-} D_{1432} + \\ &+ \Gamma_1^{+}\Gamma_4^{-} G^{(2)}_{23,\,14} + \Gamma_1^{+}\left(\Gamma_3^{-} G^{-\,(2)}_{24,\,31} + \Gamma_3^{+} G^{+\,(2)}_{42,\,31}\right) + \Gamma_1^{+}\Gamma_2^{+} G^{(2)}_{34,\,12}]. \end{aligned} \tag{18.56}$$

Чтобы убедиться в справедливости (56), следует подставить (53) в левую часть равенства, а (38), (47) и (54) — в правую. Затем в правую часть равенства следует подставить (44), (16.77) и (16.78) (и аналогичные равенства с переставленными индексами 2, 3, 4) для того, чтобы во всех членах присутствовал оператор Γ_1^{+}. После этого можно сократить равенство на Γ_1^{+}. Далее, учитывая (16.75), во всех членах нужно заменить произведения операторов типа $\Gamma_k^{\pm}\Gamma_l^{\pm}$ на сумму произведений типа $\Gamma_k^{\pm}\Gamma_{kl}^{\pm}$. В тех членах, у которых в произведении типа $\Gamma_k^{\pm}\Gamma_{lm}^{\pm}$ индекс k не совпадает ни с l, ни с m, нужно совершить преобразование типа $\Gamma_4^{-}\Gamma_{13}^{-} = -\Gamma_4^{-}\Gamma_{24}^{+}$ к форме $\Gamma_k^{\pm}\Gamma_{kl}^{\pm}$. Наконец, используя равенства $\Gamma_k^{\pm} = \Gamma_k^{\mp} \pm 1$, $\Gamma_{kl}^{\pm} = \Gamma_{kl}^{\mp} \pm 1$, добиться того, чтобы во всех членах были только такие произведения операторов: $\Gamma_4^{-}\Gamma_{34}^{-}$,

$\Gamma_3^+\Gamma_{34}^-$, $\Gamma_4^-\Gamma_{24}^+$, $\Gamma_2^+\Gamma_{24}^-$, $\Gamma_3^-\Gamma_{23}^+$, $\Gamma_2^+\Gamma_{23}^+$. Теперь можно сравнивать функции, стоящие за этими операторами в обеих частях равенства. Расчет показывает, что эти функции в левой и правой частях равенства равны друг другу в силу (41). Поэтому равенство (56) справедливо. В неквантовом пределе из (56) получаем формулу

$$G_{1234}^{(2)} = (kT)^2 \left(p_3^{-1}p_4^{-1}G_{12,\,34}^{(2)} + p_2^{-1}p_4^{-1}G_{13,\,24}^{(2)} + p_2^{-1}p_3^{-1}G_{14,\,23}^{(2)} + \right.$$
$$\left. + p_1^{-1}p_4^{-1}G_{23,\,14}^{(2)} + p_1^{-1}p_3^{-1}G_{24,\,31}^{(2)} + p_1^{-1}p_2^{-1}G_{34,\,12}^{(2)}\right). \qquad (18.57)$$

Следовательно, в неквантовом случае, в отличие от квантового, можно выразить $G_{1234}^{(2)}$ через $G_{12,\,34}^{(2)}$ и, значит, через $G_{12,\,34}$ и $G_{1,\,234}$.

В квантовом случае $G_{1234}^{(2)}$ можно выразить лишь через $G_{12,\,34}^{(2)}$ и $G_{123,\,4}^{(2)}$. Покажем, как это сделать. Вследствие (54), (52) имеем

$$D_{1234} = \left(\Gamma_2^- - \Gamma_{24}^-\right)^{-1} \Gamma_{24}^-\Gamma_2^+ \left(E_2^{-1}G_{12,\,34}^{+\,(2)} - G_{12,\,34}^{-\,(2)}\right),$$

где $E_2 = \Gamma_2^+/\Gamma_2^- = \exp\,(i\beta\hbar p_2)$. Принимая во внимание (16.75), это равенство можно несколько упростить:

$$D_{1234} = \Gamma_4^- \left(E_2^{-1}G_{12,\,34}^{+\,(2)} - G_{12,\,34}^{-\,(2)}\right). \qquad (18.58)$$

Можно получить также и другое выражение для D_{1234}. Учитывая свойство $N_{1234} = -N_{2143}$, из (54) имеем $\hbar^2 D_{1234} = -\Gamma_{24}^- N_{2143} = \Gamma_{13}^+ N_{2143}$, откуда в силу (52) получаем

$$D_{1234} = \left(\Gamma_1^- - \Gamma_{13}^-\right)^{-1} \Gamma_{13}^+\Gamma_1^- \left(G_{21,\,43}^{+\,(2)} - E_1 G_{21,\,43}^{-\,(2)}\right) = \Gamma_3^+ \left(G_{21,\,43}^{+\,(2)} - E_1 G_{21,\,43}^{-\,(2)}\right). \qquad (18.59)$$

В (56) входят члены

$$\Gamma_2^-\Gamma_3^- C_{1423}^- + \Gamma_2^+\Gamma_3^+ C_{4123}^+ + \Gamma_2^-\Gamma_3^+ D_{1423} + \Gamma_2^+\Gamma_3^- D_{1432} =$$
$$= \Gamma_2^-\Gamma_3^- G_{14,\,23}^{-\,(2)} + \Gamma_2^+\Gamma_3^+ G_{41,\,23}^{+\,(2)} + \Gamma_2^- D_{1423} - \Gamma_2^+ D_{1432} \qquad (18.60)$$

(здесь использовано (55)). В качестве D_{1423} подставим сюда выражение типа (58), а в качестве D_{1432} — (59). После сокращений выражение (60) приведется к виду

$$E_4^{-1}\Gamma_2^-\Gamma_3^- G_{14,\,23}^{+\,(2)} + E_1\Gamma_2^+\Gamma_3^+ G_{41,\,23}^{-\,(2)} = E_1\Gamma_2^+\Gamma_3^+ G_{41,\,23}^{(2)}$$

(см. (48)). Поэтому формулу (56) можно записать так:

$$G_{1234}^{(2)} = -\hbar^2 \left[\Gamma_3^-\Gamma_4^- G_{12,\,34}^{(2)} + \Gamma_4^- \left(\Gamma_2^- G_{13,\,24}^{-\,(2)} + \Gamma_2^+ G_{31,\,24}^{+\,(2)}\right) + E_1\Gamma_2^+\Gamma_3^+ G_{41,\,23}^{(2)} + \right.$$
$$\left. + \Gamma_1^+\Gamma_4^- G_{23,\,14}^{(2)} + \Gamma_1^+ \left(\Gamma_3^- G_{24,\,31}^{-\,(2)} + \Gamma_3^+ G_{42,\,31}^{+\,(2)}\right) + \Gamma_1^+\Gamma_2^+ G_{34,\,12}^{(2)}\right]. \qquad (18.61)$$

Используя (49), соотношение (61) запишем в виде

$$G_{1234}^{(2)} = i\hbar \left(\Gamma_4^- G_{123,\,4}^{(2)} + \Gamma_1^+ G_{234,\,1}^{(2)}\right) + \hbar^2 \left(\Gamma_1^+\Gamma_4^- G_{23,\,14}^{(2)} - E_1\Gamma_2^+\Gamma_3^+ G_{41,\,23}^{(2)}\right). \qquad (18.62)$$

Равновесный коррелятор G_{1234}, как и момент $\langle B_1B_2B_3B_4\rangle_0$, обладает свойствами

$$G_{1234} = E_1 G_{2341}, \qquad G_{1234}^{\text{в}} = G_{1234} \qquad (18.63)$$

(первое равенство вытекает из (16.51)). Такими же свойствами, как нетрудно проверить, учитывая (18), обладает диссипационно-определяемая часть. Поэтому из (63) следует

$$G^{(2)}_{1234} = E_1 G^{(2)}_{2341}, \qquad G^{(2)\,\text{в}}_{1234} = G^{(2)}_{1234}.$$

Подставляя в последние равенства (62), можно найти соотношения, связывающие функции $G^{(2)}_{123,\,4}$ и $G^{(2)}_{12,\,34}$, а следовательно, и функции $G_{123,4}$, $G_{12,34}$, $G_{1,234}$. Так, первое соотношение (63) дает

$$\Gamma_4^- G^{(2)}_{123,\,4} - E_1 \Gamma_2^+ G^{(2)}_{341,\,2} =$$

$$= i\hbar \left(\Gamma_3^- \Gamma_4^- G^{(2)}_{12,\,34} + \Gamma_1^+ \Gamma_4^- G^{(2)}_{23,\,14} - \Gamma_1^+ \Gamma_2^+ G^{(2)}_{34,\,21} - E_1 \Gamma_2^+ \Gamma_3^+ G^{(2)}_{41,\,23}\right).$$

Отсюда легко получить равенство, связывающее функции $G_{123,4}$, $G_{12,34}$, $G_{1,234}$.

Итак, согласно (62) диссипационно-неопределяемая часть $G^{(2)}_{1234}$ выражается через $G^{(2)}_{123,\,4}$, $G^{(2)}_{12,\,34}$. Следовательно, G_{1234} выражается через $G_{123,\,4}$, $G_{12,\,34}$, $G_{1,\,234}$.

8. Использование симметризованного триадмитанса для получения четверного коррелятора. Четверной коррелятор можно выразить также через функции $G^s_{123,\,4}$, $G_{12,\,34}$, $G_{1,\,234}$, где

$$G^s_{123,\,4} = {}^1/_2 \left(G_{123,\,4} + G_{321,4}\right) \tag{18.64}$$

— симметризованный триадмитанс. Покажем это.

Поскольку $\Gamma^\pm = \Gamma \pm {}^1/_2$, соотношение (49) можно записать так:

$$(i\hbar)^{-1} G^{(2)}_{123,\,4} = \Gamma_3^- G^{(2)}_{12,\,34} + \Gamma_1^+ G^{(2)}_{23,\,14} + \Gamma_2 G^{(2)}_{13,\,24} - {}^1/_2 \left(G^{-\,(2)}_{13,\,24} - G^{+\,(2)}_{31,\,24}\right). \tag{18.65}$$

При помощи последней формулы нетрудно получить

$$(2i\hbar)^{-1} \left(G^{(2)}_{123,\,4} + G^{(2)}_{321,\,4}\right) =$$

$$= \Gamma_3 G^{(2)}_{12,\,34} + \Gamma_1 G^{(2)}_{23,\,14} + \Gamma_2 G^{(2)}_{13,\,24} + {}^1/_4 P_{13} \left(G^{+\,(2)}_{13,\,24} - G^{-\,(2)}_{13,\,24}\right). \tag{18.66}$$

Тем самым найдена диссипационно-неопределяемая часть симметризованного триадмитанса (64). Удобно ввести обозначение

$$R_{1324} = {}^1/_2 \left(G^{(2)}_{123,\,4} + G^{(2)}_{321,\,4}\right) - i\hbar \left(\Gamma_3 G^{(2)}_{12,\,34} + \Gamma_2 G^{(2)}_{13,\,24} + \Gamma_1 G^{(2)}_{23,\,14}\right) \tag{18.67}$$

($R_{1324} = R_{3124}$). В (66) сумму функций $G^{\pm\,(2)}$ выразим через функции M, N при помощи равенств (47). Они дают

$$\hbar^2 \left(G^{+\,(2)}_{12,\,34} - G^{-\,(2)}_{12,\,34}\right) = M_{1234} + N_{1234}.$$

Используя пятое равенство (39) (а также второе), отсюда находим

$$\hbar^2 P_{12} \left(G^{+\,(2)}_{12,\,34} - G^{-\,(2)}_{12,\,34}\right) = 2 \left(M_{1234} + N_{1234}\right).$$

В силу четвертого равенства (39) выражение в правой части равно также $-2M^{\text{в}}_{3412}$. Итак, при обозначении (67) равенство (66) принимает вид

$$2i\hbar R_{1234} = M^{\text{в}}_{3412}. \tag{18.68}$$

Здесь произведена перестановка индексов 2 и 3.

Итак, функция M оказалась выраженной через R. Используя четвертое равенство (39), теперь через функцию R можно выразить и функцию N:

$$N_{1234} = -2i\hbar\,(R_{1234} - R^{\text{в}}_{3412}). \tag{18.69}$$

Следовательно, через R можно выразить все диссипационно-неопределяемые части четырех индексных функций.

Вернемся теперь к четверному коррелятору, определяемому соотношением (61). Кроме $G^{(2)}_{ij,\,kl}$, в него входят еще комбинации типа

$$\Gamma_3^- G^{-\,(2)}_{12,\,34} + \Gamma_3^+ G^{+\,(2)}_{21,\,34} = \Gamma_3 G^{(2)}_{12,\,34} - {}^1\!/_2\,(G^{-\,(2)}_{12,\,34} - G^{+\,(2)}_{21,\,34}). \tag{18.70}$$

В силу (47) имеем

$$G^{-\,(2)}_{12,\,34} - G^{+\,(2)}_{21,\,34} = \hbar^{-2}\,[(\Gamma_2^- - \Gamma_1^+)\,M_{1234} + (\Gamma_{24}^- - \Gamma_1^+)\,N_{1234} + \\ + (\Gamma_1^+ - \Gamma_{14}^+)\,N_{2134}]. \tag{18.71}$$

Подставляя сюда (68) и (69), нетрудно получить

$${}^1\!/_2\,(G^{-\,(2)}_{12,\,34} - G^{+\,(2)}_{21,\,34}) = (i\hbar)^{-1}\,[(\Gamma_{24}^- - \Gamma_{14}^+)\,R_{1234} - (\Gamma_{24}^- - \Gamma_2^-)\,R^{\text{в}}_{3412} - \\ - (\Gamma_1^+ - \Gamma_{14}^+)\,R^{\text{в}}_{3421}]. \tag{18.72}$$

Из (39) видно, что функции M и N имеют одинаковый порядок величины. Поскольку $\Gamma^\pm$ по параметру $\hbar$ (точнее, по безразмерному параметру $\hbar\omega\beta$) имеют порядок величины $\hbar^{-1}$, из (47) получаем, что M имеет такой же порядок величины, что и $\hbar^3 G^{\pm\,(2)}_{12,\,34}$ или $\hbar^3 G^{(2)}_{12,\,34} = \hbar^3 (G^{-\,(2)}_{12,\,34} + G^{+\,(2)}_{21,\,34})$. Следовательно, в силу (68) разность (67) можно оценить так: $R_{1234} \sim \hbar^2 G^{(2)}_{12,\,34}$. Таким образом, в нулевом и первом порядке по $\hbar$ справедливо получаемое из (67) равенство

$$G^{(2)}_{123,\,4} + G^{(2)}_{321,\,4} = 2i\hbar\,(\Gamma_3 G^{(2)}_{12,\,34} + \Gamma_2 G^{(2)}_{13,\,24} + \Gamma_1 G^{(2)}_{32,\,14}).$$

В роли функции R, входящей в (72), может выступать не любая функция. Во-первых, эта функция удовлетворяет соотношению

$$(R_{1234} + R_{1243})^{\text{в}} = R_{3412} + R_{3421},$$

вытекающему из (68) и (39). Во-вторых, согласно (47), (48), (68), (69) должно выполняться равенство

$$(\Gamma_{24} + \Gamma_{14})\,R_{1234} + (\Gamma_2 - \Gamma_{24})\,R^{\text{в}}_{3412} + (\Gamma_1 - \Gamma_{14})\,R^{\text{в}}_{3421} = {}^1\!/_2 i\hbar G^{(2)}_{12,\,34}.$$

Через функцию R можно выразить антисимметричную комбинацию $G^{(2)}_{123,\,4} - G^{(2)}_{321,\,4}$. В самом деле, подставляя (72) в (65), нетрудно получить

$${}^1\!/_2\,(G^{(2)}_{123,\,4} - G^{(2)}_{321,\,4}) = -i\hbar\,(G^{(2)}_{12,\,34} + G^{(2)}_{23,\,14}) - (\Gamma_{34} - \Gamma_{14})\,R_{1324} + \\ + (\Gamma_{34} - \Gamma_3)\,R^{\text{в}}_{2413} + (\Gamma_1 - \Gamma_{14})\,R^{\text{в}}_{2431}\cdot \tag{18.73}$$

Отметим, что функцию (71), а следовательно, и четверной коррелятор $G^{(2)}_{1234}$ можно выразить не только через R_{1234}, но и через антисимметричную функцию (73). Однако результирующие формулы при этом сложнее.

В заключение этого пункта затронем вопрос о полностью симметризованном корреляторе ${}^1/_8\,\langle\langle\,[\,[\,[B_1,\ B_2]_+,\ B_3]_+,\ B_4]_+\rangle\rangle$.

Он равен сумме двух частей: диссипационно-определяемой типа (19) и диссипационно-неопределяемой $G^{(2)\,\mathrm{sym}}_{1234}$. Последнюю нетрудно получить путем симметризации выражения (61), куда следует подставить (70) и (72). Это приводит к такому результату:

$$G^{(2)\,\mathrm{sym}}_{1234} = -\hbar^2\,\{\Gamma_3\Gamma_4 G^{(2)}_{12,\,34} + P_{12}\,[\Gamma_2\Gamma_4 G^{(2)}_{13,\,24} + (\Gamma_1\Gamma_3 + \Lambda_{132})\,G^{(2)}_{24,\,13}] +$$
$$+ (\Gamma_1\Gamma_2 + 2\Lambda_{123})\,G^{(2)}_{34,\,12}\} + {}^1/_8\,i\hbar P_{12}\,\{4\Gamma_4 R_{1324} +$$
$$+ P_{13}\,[(2\Gamma_1 - \Gamma_{14} + \Gamma_{12})\,R_{2431} - (\Gamma_4 - \Gamma_{14})\,R^{\text{в}}_{3124} + (\Gamma_2 - \Gamma_{12})\,R^{\text{в}}_{3142}]\}.$$

Здесь $8\Lambda_{123} = 1 + \Gamma_1^+\Gamma_2^+/\Gamma_3^- - \Gamma_1^-\Gamma_2^-/\Gamma_3^+$. Нетрудно проверить, что в силу равенства $p_1 + \cdots + p_4 = 0$ данный оператор обладает свойством $\Lambda_{123} = \Lambda_{124}$.

Отметим, что для получения полностью симметризованного триадмитанса ${}^1/_4\delta\,\langle\langle\,[\,[B_1,\ B_2]_+,\ B_3\,]_+\rangle\rangle/\delta h_4$ выражение (26а), где совершена замена индексов $1 \rightleftarrows 3$, следует сложить с выражением

$$G^{(2)\,\mathrm{sym}}_{123,\,4} = i\hbar\,(\Gamma_3 G^{(2)}_{12,\,34} + \Gamma_2 G^{(2)}_{13,\,24} + \Gamma_1 G^{(2)}_{23,\,14}) + {}^1/_2\,(R_{1324} + R_{2314}),$$

вытекающим из (67).

9. Модифицированные кубические ФДС. Модифицированные четырехиндексные функции определяются так:

$$Y_{1,\,234} = p_1 G_{1,\,234},\quad Y_{12,\,34} = p_1 p_2 G_{12,\,34},$$
$$Y_{123,\,4} = p_1 p_2 p_3 G_{123,\,4},\quad Y_{1234} = p_1 p_2 p_3 p_4 G_{1234} = \langle J_1,\ J_2,\ J_3,\ J_4\rangle_0,$$

и аналогично для диссипационно-определяемых и диссипационно-неопределяемых частей. Соотношения для этих функций легко вывести, дифференцируя полученные выше соотношения. Так, согласно (18), (26), (36) для диссипационно-определяемых частей найдем

$$Y^{(1)}_{1234} = (kT)^3\,[\Theta_2^-\Theta_3^-\Theta_4^-\,(Y_{1,\,234} + Y^{\text{в}}_{1,\,234}) + \Theta_1^+\Theta_3^-\Theta_4^-\,(Y_{2,\,134} + Y^{\text{в}}_{2,\,134}) +$$
$$+ \Theta_1^+\Theta_2^+\Theta_4^-\,(Y_{3,\,124} + Y^{\text{в}}_{3,\,124}) + \Theta_1^+\Theta_2^+\Theta_3^+\,(Y_{4,\,123} + Y^{\text{в}}_{4,\,123})],$$
$$Y^{(1)}_{123,\,4} = (kT)^2\,[\Theta_2^-\Theta_3^- Y_{1,\,234} + \Theta_1^+\Theta_3^- Y_{2,\,134} + \Theta_1^+\Theta_2^+ Y_{3,\,124} -$$
$$- (p_1\Theta_2^-\Theta_3^- + p_2\Theta_1^+\Theta_3^- + p_3\Theta_1^+\Theta_2^+)\,p_4^{-1} Y^{\text{в}}_{4,\,123}], \tag{18.74}$$
$$Y^{(1)}_{12,\,34} = kT\,(\Theta_2^- Y_{1,\,234} + \Theta_1^+ Y_{2,\,134}),$$

где $\Theta^\pm$ имеет тот же смысл (17.63), что и в соотношениях, приведенных в п. 17.7. Далее, из (42), (43), (49) и (61) получаем

$$Y^{(2)}_{12,\,34} = Y^{(2)}_{21,\,34},\qquad \Theta_3^-\Theta_4^- Y^{(2)\,\text{в}}_{12,\,34} = \Theta_1^+\Theta_2^+ Y^{(2)}_{34,\,12},$$
$$Y^{(2)}_{123,\,4} = kT\,(\Theta_3^- Y^{(2)}_{12,\,34} + \Theta_2^- Y^{-\,(2)}_{13,\,24} + \Theta_2^+ Y^{+\,(2)}_{31,\,24} + \Theta_1^+ Y_{23,\,14}),$$
$$Y^{(2)}_{1234} = (kT)^2\,[\Theta_3^-\Theta_4^- Y^{(2)}_{12,\,34} + \Theta_4^-\,(\Theta_2^- Y^{-\,(2)}_{13,\,24} + \Theta_2^+ Y^{+\,(2)}_{31,\,24}) + \tag{18.75}$$
$$+ E_1\Theta_2^+\Theta_3^+ Y^{(2)}_{41,\,23} + \Theta_1^+\Theta_4^- Y^{(2)}_{23,\,14} + \Theta_1^+\,(\Theta_3^- Y^{-\,(2)}_{24,\,31} + \Theta_3^+ Y^{+\,(2)}_{42,\,31}) +$$
$$+ \Theta_1^+\Theta_2^+ Y^{(2)}_{34,\,12}],$$

причем $Y^{\pm(2)}_{12,34} = p_1 p_2 G^{\pm(2)}_{12,34}$. Очевидна аналогия модифицированных формул с исходными. Эта аналогия имеет место и для других формул, которые не выписаны. В неквантовом пределе операторы $\Theta^{\pm}(p)$ переходят в единицу и вместо последних трех соотношений (75) имеем

$$Y^{(2)\,\text{в}}_{12,\,34} = Y^{(2)}_{34,\,12}, \qquad Y^{(2)}_{123,\,4} = kTP_{(123)}Y^{(2)}_{12,\,34},$$
$$Y^{(2)}_{1234} = (kT)^2 P_{(234)} \left(Y^{(2)}_{12,\,34} + Y^{(2)}_{42,\,31}\right), \tag{18.76}$$

а вместо (64) получаем

$$Y^{(1)}_{12,\,34} = kT\,(Y_{1,\,234} + Y_{2,\,134}),$$
$$Y^{(1)}_{123,\,4} = (kT)^2 \left(Y_{1,\,234} + Y_{2,\,134} + Y_{3,\,124} + Y^{\text{в}}_{4,\,123}\right), \tag{18.77}$$
$$Y^{(1)}_{1234} = (kT)^3 P_{(1234)} \left(Y_{1,\,234} + Y^{\text{в}}_{1,\,234}\right).$$

Первое равенство (76) является немарковским аналогом соотношения (10.22). Суммируя соответствующее выражение из (76) и $Y^{(2)}_{12,\,34}$, получаем соотношение

$$Y_{12,\,34} = kT\,(Y_{1,\,234} + Y_{2,\,134}) + Y^{(2)}_{12,\,34},$$

являющееся немарковским аналогом соотношения (10.23). Аналогичным образом вытекающие из (76) и (77) соотношения для $Y_{123,\,4}$ и Y_{1234} являются аналогами соотношений (10.24), (10.25). Видим, что и те и другие соотношения имеют одинаковую структуру, хотя некоторые члены и отличаются знаками. Подобная однотипность структуры характерна для ФДС различных родов.

§ 19. Связь ФДС первого и второго родов

1. Релаксационные уравнения, учитывающие действие внешних сил. При отсутствии внешних сил релаксационные уравнения в немарковском случае имеют вид (15.1). Когда же на систему действуют меняющиеся во времени внешние силы $h_\alpha(t)$, релаксационные уравнения, естественно, имеют более сложную форму

$$\dot{A}_\alpha = \chi_\alpha [A(\cdot),\ h(\cdot)]. \tag{19.1}$$

Здесь χ_α — некоторые функционалы, обладающие тем свойством, что $\chi_\alpha [A(\cdot),\ 0]$ совпадают с функционалами $\chi_\alpha [A(\cdot)]$, стоящими в (15.1). Следовательно, при равных нулю внешних силах уравнения (1) переходят в (15.1). Наряду с внешними силами $h_\alpha(t)$ можно рассматривать силы $x_\alpha(t)$, которые представляют собой функции от $A_\alpha(t)$. Переход от A_α к x_α есть просто замена переменных. Зависимость $x(A)$, строго говоря, обратна зависимости

$$A_\alpha(x) = \int B_\alpha w_{\text{рав}}(B) \exp(\beta Bx)\, dB \Big/ \int w_{\text{рав}}(B) \exp(\beta Bx)\, dB \tag{19.2}$$

и приближенно может быть представлена формулой (5.30). Делая в правой части (1) замену переменных, будем иметь эквивалентные уравнения в приведенной форме

$$\dot{A}_\alpha = -\Omega_\alpha [x(\cdot),\ h(\cdot)]. \tag{19.3}$$

При этом, конечно, $\Omega_\alpha [x(A),\ h] = \chi_\alpha [A,\ h]$.

Чтобы при нулевых силах $h(t)$ уравнения (3) переходили в (15.2), функционалы $\Omega_\alpha [x,\ h]$ должны удовлетворять условию

$$\Omega_\alpha [x(\cdot),\ 0] = \Psi_\alpha [x(\cdot)], \qquad \alpha = 1,\ 2,\ \ldots \tag{19.4}$$

Укажем еще одно свойство входящего в (3) функционала. Если внешние силы h_α постоянны во времени, то равновесным распределением является распределение

$$w_h(B) = \text{const}\cdot w_{\text{рав}}(B) \exp(-\beta B h), \tag{19.5}$$

получающееся из распределения Гиббса

$$w_h(z) = \text{const}\cdot\exp(-\beta\mathscr{H}(z,\ h)) = \text{const}\cdot\exp(-\beta\mathscr{H}_0(z) + \beta B(z) h)$$

(использовано (16.1)). Распределению (5) соответствует в силу (2) среднее $A(h)$. Оно не должно меняться во времени. Следовательно, при $A(x) = A(h)$, т. е. при $x = h$, должно иметь место равенство $\dot{A} = 0$, или, в силу (3), равенство

$$\Omega_\alpha [h(\cdot),\ h(\cdot)] = 0 \tag{19.6}$$

при $h_\beta = \text{const}$ ($\alpha = 1,\ 2,\ \ldots$).

Если известно уравнение (15.2), то в общем случае еще неизвестно, какой вид имеет уравнение (3) с силами, поскольку функционалы $\Omega_\alpha [x,\ h]$ не определяются полностью равенствами (4) и (6). Однако можно высказать гипотезу, что в достаточно большом числе случаев функционалы $\Omega_\alpha [x,\ h]$ весьма просто определяются функционалами $\Psi_\alpha [x]$:

$$\Omega_\alpha [x(\cdot),\ h(\cdot)] = \Psi_\alpha [x(\cdot) - h(\cdot)]. \tag{19.7}$$

Эту гипотезу назовем гипотезой простейшего включения сил. Очевидно, что при этом условия (4) и (6) выполняются.

Равенство (7) является весьма сильным утверждением и в полной мере его доказать не удается. Некоторые аргументы в его пользу в марковском случае будут приведены в дальнейшем (п. 8).

В общем случае будет показано, что оно является достаточным условием для того, чтобы из линейных и квадратичных ФДС второго рода вытекали соответствующие соотношения первого рода.

2. Вывод соотношения взаимности первого рода. В рамках линейной теории уравнения (3) при гипотезе (7) принимают вид

$$\dot{A}_1 = -\Phi_{1,2}(x_2 - h_2), \tag{19.8}$$

где $\Phi_{1,2}$ имеет тот же смысл, что и в (15.4). Зависимость $x(A)$ в этом приближении линейна:

$$x_\alpha = u_{\alpha\beta} A_\beta \tag{19.9}$$

(см. (15.8)). Подставляя (9) в (8), получаем

$$(p_1\delta_{12} + \Phi_{1,3}U_{32})\, A_2 = \Phi_{1,2}h_2. \qquad (19.10)$$

Здесь U_{32} — матрица, во временном представлении имеющая вид $U_{32} = U_{\alpha_3\alpha_2}(t_3,\ t_2) = u_{\alpha_3\alpha_2}\delta(t_{32})$, а $\delta_{12} = \delta_{\alpha_1\alpha_2}\delta(t_{12})$. Разрешая (10) относительно A_2, имеем

$$A_2 = (p_1\delta_{12} + \Phi_{1,3}U_{32})^{-1}\, \Phi_{1,3}h_3. \qquad (19.11)$$

Сравнивая (11) с (16.4), получаем

$$(p_4\delta_{41} + \Phi_{4,3}U_{31})^{-1}\Phi_{4,2} = G_{1,2}. \qquad (19.12)$$

Таким образом, выражение, стоящее в правой части (11) перед h_3, есть не что иное, как линейный адмитанс. Как известно из п. 17.3, он удовлетворяет соотношению взаимности $G^{\text{в}}_{1,2} = G_{2,1}$ (см. (17.31)).

Это соотношение коротко можно записать так: $G^{\text{в}} = G^{\text{т}}$. Применяя равенство (12), которому можно придать матричный вид

$$(p + \Phi U)^{-1}\,\Phi = G \qquad (G = \| G_{1,2} \|) \qquad (19.13)$$

(тождественная матрица не выписана, но подразумевается), получаем

$$[(p + \Phi U)^{-1}\,\Phi]^{\text{в}} = [(p + \Phi U)^{-1}\,\Phi]^{\text{т}} \quad \text{или}$$

$$(p^{\text{в}} + \Phi^{\text{в}}U^{\text{в}})^{-1}\,\Phi^{\text{в}} = \Phi^{\text{т}}\,(p^{\text{т}} + U^{\text{т}}\Phi^{\text{т}})^{-1}. \qquad (19.14)$$

Но, как легко видеть, мы имеем

$$p^{\text{в}} = -p, \qquad p^{\text{т}} = -p, \qquad U^{\text{т}} = U, \qquad U^{\text{в}} = U$$

(равенство $U^{\text{в}} = U$, т. е. $\varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta u_{\alpha\beta} = u_{\alpha\beta}$, вытекает из временной симметрии равновесного распределения $w(\varepsilon B) = w(B)$). Поэтому (14) эквивалентно равенству

$$(-p + \Phi^{\text{в}}U)^{-1}\,\Phi^{\text{в}} = \Phi^{\text{т}}\,(-p + U\Phi^{\text{т}})^{-1} \quad \text{или}$$

$$\Phi^{\text{в}}\,(-p + U\Phi^{\text{т}}) = (-p + \Phi^{\text{в}}U)\,\Phi^{\text{т}}.$$

Отсюда находим

$$\Phi^{\text{в}} = \Phi^{\text{т}}. \qquad (19.15)$$

Равенство (15) или (15.24) и есть соотношение взаимности, которому удовлетворяет функция $\Phi_{1,2}$. Оно было выведено в п. 15.2 марковскими методами.

3. Линейное ФДС. Переходя к рассмотрению флуктуирующих внутренних параметров $B_\alpha(t)$, вместо (8) имеем уравнение типа Ланжевена

$$\dot{B}_1 = -\Phi_{1,2}\,(U_{23}B_3 - h_2) + \zeta_1 \qquad (19.16)$$

(см. (15.39)).

Свяжем коррелятор случайных воздействий

$$\Phi_{12} = \langle \zeta_1,\ \zeta_2 \rangle \qquad (19.17)$$

с функцией $\Phi_{1,2}$. Решая уравнение (16) при $h \equiv 0$, т. е. уравнение $\dot{B}_1 + \Phi_1 U_1 B_1 = \zeta_1$, где $\Phi = \| \Phi_{1,2} \|$, $U = \| U_{12} \|$, получаем

$$B_1 = (p_1 + \Phi_1 U_1)^{-1}\,\zeta_1.$$

Используя последнее равенство, находим

$$\langle B_1,\ B_2\rangle = (p_1 + \Phi_1 U_1)^{-1} (p_2 + \Phi_2 U_2)^{-1} \langle \zeta,\ \zeta_2\rangle. \qquad (19.18)$$

С другой стороны, коррелятор внутренних параметров $\langle B_1,\ B_2\rangle$ в квантовом случае определяется соотношением (17.6). Используя (13), это соотношение можно записать так:

$$\langle B_1,\ B_2\rangle = i\hbar\Gamma_2^- [(p_1 - \Phi_1 U_1)^{-1} \Phi_{1,\,2} - (p_2 - \Phi_2 U_2)^{-1} \Phi_{2,\,1}]. \qquad (19.19)$$

Приравняем правые части (18) и (19) и подействуем на них операторами $p_1 + \Phi_1 U_1$ и $p_2 + \Phi_2 U_2$. Учитывая обозначение (17), будем иметь

$$\Phi_{12} = i\hbar\Gamma_2^- [(p_2 - \Phi_2 U_2) \Phi_{1,\,2} - (p_1 - \Phi_1 U_1) \Phi_{2,\,1}].$$

Если $\Phi_2 U_2 \Phi_{1,\,2}$ и $\Phi_1 U_1 \Phi_{2,1}$ записать подробнее, то получим одно и то же выражение $\Phi_{1,\,3}\Phi_{2,\,4} U_{34}$. Поэтому эти выражения можно сократить, что дает

$$\Phi_{12} = i\hbar\Gamma_2^- (p_2 \Phi_{1,\,2} - p_1 \Phi_{2,\,1}) = i\hbar p_2 \Gamma_2^- (\Phi_{1,\,2} + \Phi_{2,\,1}).$$

Учитывая обозначение (17.63), отсюда получаем

$$\Phi_{12} = kT\Theta_2^- (\Phi_{1,\,2} + \Phi_{2,\,1}). \qquad (19.20)$$

Эта формула аналогична соотношению (17.62). В неквантовом пределе $\hbar \to 0$ операторы $\Theta^\pm$ переходят в единицу и из (20) вытекает соотношение (15.44), полученное в п. 15.3 другим способом.

4. Линейно-квадратичное приближение. Связь функции $\Phi_{1,\,23}$ с квадратичным адмитансом $G_{1,\,23}$. Вытекающее из (3) и (7) уравнение

$$\dot{A}_\alpha = \Psi_\alpha [x(\cdot) - h(\cdot)]$$

по аналогии с (15.4) можно записать в форме разложения

$$\dot{A}_1 = -\Phi_{1,\,2} (x_2 - h_2) - {}^1/_2 \Phi_{1,\,23} (x_2 - h_2)(x_3 - h_3) - \\ - {}^1/_6 \Phi_{1,\,234} (x_2 - h_2)(x_3 - h_3)(x_4 - h_4) + \cdots$$

В линейно-квадратичном приближении следует пользоваться уравнением

$$\dot{A}_1 = -\Phi_{1,\,2} (x_2 - h_2) - {}^1/_2 \Phi_{1,\,23} (x_2 - h_2)(x_3 - h_3), \qquad (19.21)$$

а вместо (9) следует брать такую зависимость:

$$x_\alpha (A) = u_{\alpha\beta} A_\beta + {}^1/_2 s_{\alpha\beta\gamma} A_\gamma. \qquad (19.22)$$

Если матрица $u_{\alpha\beta}$ не вырождена, что предполагается, то линейным преобразованием переменных A_α можно добиться, чтобы она обратилась в единичную, т. е. в $\delta_{\alpha\beta}$. Тогда вместо (22) будем иметь

$$x_\alpha = A_\alpha + {}^1/_2 s_{\alpha\beta\gamma} A_\beta A_\gamma. \qquad (19.23)$$

Будем использовать (23), а не (22), чтобы формулы записывались несколько короче.

Подставляя (23) в (21), в принятом приближении находим

$$\dot{A}_1 + \Phi_{1,\,2} A_2 = \Phi_{1,\,2} h_2 - {}^1/_2 \Phi_{1,\,4} S_{423} A_2 A_3 - {}^1/_2 \Phi_{1,\,23} (A_2 - h_2)(A_3 - h_3). \qquad (19.24)$$

Здесь S_{123} — матрица, которая более подробно записывается так:

$$S_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}(t_1,\ t_2,\ t_3) = s_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}\delta(t_1 - t_2)\,\delta(t_1 - t_3).$$

Отсюда нетрудно получить

$$A_1 = (p_1 + \Phi_1)^{-1}\,[\Phi_1 h_1 - {}^1/_2\Phi_1 S_{123} A_2 A_3 - \\ - {}^1/_2\Phi_{1,\,23}(A_2 - h_2)(A_3 - h_3)]. \quad (19.25)$$

Здесь и в дальнейшем используем сокращенный способ записи, применяемый в (20.8).

Если итерациями в правую часть (25) в качестве A_l подставлять все выражение (25), то можно выразить A_1 через h. В линейно-квадратичном приближении достаточно одной итерации, после чего будем иметь

$$A_1 = T_1\Phi_1 h_1 - {}^1/_2 T_1\Phi_1 S_{123} T_2\Phi_2 T_3\Phi_3 h_2 h_3 - \\ - {}^1/_2 T_1\Phi_{1,\,23}(T_2\Phi_2 - 1)(T_3\Phi_3 - 1)\,h_2 h_3 + \cdots; \quad (19.26)$$

здесь обозначено

$$T_1 = (p_1 + \Phi_1)^{-1}. \quad (19.27)$$

Сравнивая (26) с (16.4), кроме уже известного равенства

$$G_{1,\,2} = T_1\Phi_{1,\,2} \quad (19.28)$$

(см. (13)), будем иметь

$$G_{1,\,23} = -T_1\Phi_1 S_{123} T_2\Phi_2 T_3\Phi_3 - T_1\Phi_{1,\,23}(T_2\Phi_2 - 1)(T_3\Phi_3 - 1)$$

или, если учесть (28),

$$G_{1,\,23} = -G_1 S_{123} G_2 G_3 - T_1\Phi_{1,\,23}(G_2 - 1)(G_3 - 1). \quad (19.29)$$

5. Стохастическое уравнение в линейно-квадратичном приближении. В нелинейных приближениях вместо (16) следует брать уравнение

$$\dot{B}_1 = -\widetilde{\Phi}_{1,\,2}(x_2 - h_2) - {}^1/_2\widetilde{\Phi}_{1,\,23}(x_2 - h_2)(x_3 - h_3) - \\ - {}^1/_6\widetilde{\Phi}_{1,\,234}(x_2 - h_2)(x_3 - h_3)(x_4 - h_4) - \cdots - M_1 + \\ + \sum_\sigma [S_{12}^{(\sigma)}\xi_2^{(\sigma)} + S_{123}^{(\sigma)}\xi_2^{(\sigma)}(x_3 - h_3) + {}^1/_2 S_{1234}^{(\sigma)}\xi_2^{(\sigma)}(x_3 - h_3)(x_4 - h_4) + \ldots]. \quad (19.30)$$

Здесь $\xi_2^{(1)}$, $\xi_2^{(2)}$, … — независимые друг от друга случайные процессы с нулевыми средними значениями, имеющие корреляторы

$$\langle\xi_1^{(\sigma)},\ \xi_2^{(\sigma)}\rangle = K_{12}^{(\sigma)}, \qquad \langle\xi_1^{(\sigma)},\ \xi_2^{(\sigma)},\ \xi_3^{(\sigma)}\rangle = K_{123}^{(\sigma)},\ \ldots \quad (19.31)$$

Перекрестные корреляторы равны нулю. Входящие в (30) функции $\widetilde{\Phi}_{1,\,2\,\ldots\,m}$ близки к функциям $\Phi_{1,\,2\,\ldots\,m}$, которые входят в уравнение (15.4) для средних. Именно,

$$\widetilde{\Phi}_{1,\,2\,\ldots\,m} - \Phi_{1,\,2\,\ldots\,m} \sim \varkappa.$$

Здесь $\varkappa = kT$ в неквантовом случае и $\varkappa = \max\,(kT,\ \hbar\omega)$ — в квантовом. Для простоты без дальнейших оговорок в подобных оценках мы будем полагать $\varkappa = kT$.

В линейно-квадратичном приближении можно не проводить различия между $\widetilde{\Phi}_{1,2}$, $\widetilde{\Phi}_{1,23}$ и $\Phi_{1,2}$, $\Phi_{1,23}$ и, отбросив более высокие члены, пользоваться уравнением

$$\dot{B}_1 = -\Phi_{1,2}(x_2 - h_2) - {}^1/_2\Phi_{1,23}(x_2 - h_2)(x_3 - h_3) + \\ + \sum_\sigma [S_{12}^{(\sigma)}\xi_2^{(\sigma)} + S_{123}^{(\sigma)}\xi_2^{(\sigma)}(x_3 - h_3)]. \qquad (19.32)$$

В уравнения (30) и (32) внешние силы входят в той же комбинации, что и в правую часть (21). Это значит, что мы воспользовались гипотезой простейшего включения сил. При нулевых силах h уравнение (32) совпадает с (15.57), если положить

$$F_1[x,\ \xi] = -\sum_\sigma [S_{12}\xi_2^{(\sigma)} + S_{123}\xi_2^{(\sigma)}x_3]. \qquad (19.33)$$

Формулы (15.58) определяют функции $\Phi_{12,3}$, Φ_{123}. В нашем случае их можно выразить через функции $S_{12}^{(\sigma)}$, $S_{123}^{(\sigma)}$, входящие в (33), и корреляторы (31). Корреляторы $\langle F_1,\ F_2\rangle_x$, $\langle F_1,\ F_2,\ F_3\rangle_x$ должны вычисляться при фиксированных функциях $x_\alpha(t)$ в (33). Учитывая (31) и пользуясь выражением (33), нетрудно получить

$$\langle F_1,\ F_2\rangle_x = \\ = \sum_\sigma \{S_1^{(\sigma)}S_2^{(\sigma)}K_{12}^{(\sigma)} + S_{143}^{(\sigma)}S_2^{(\sigma)}K_{42}^{(\sigma)}x_3 + S_1^{(\sigma)}S_{243}^{(\sigma)}K_{14}^{(\sigma)}x_3\} = \Phi_{12} + \Phi_{12,\,3}x_3,$$

$$\langle F_1,\ F_2,\ F_3\rangle_{x=0} = -\sum_\sigma S_1^{(\sigma)}S_2^{(\sigma)}S_3^{(\sigma)}K_{123}^{(\sigma)}$$

и, следовательно,

$$\Phi_{12} = \sum_\sigma S_1^{(\sigma)}S_2^{(\sigma)}K_{12}^{(\sigma)}, \qquad (19.34)$$

$$\Phi_{12,\,3} = \sum_\sigma (S_{143}^{(\sigma)}S_2^{(\sigma)}K_{42}^{(\sigma)} + S_{243}^{(\sigma)}S_1^{(\sigma)}K_{14}^{(\sigma)}), \\ \Phi_{123} = -\sum_\sigma S_1^{(\sigma)}S_2^{(\sigma)}S_3^{(\sigma)}K_{123}^{(\sigma)}. \qquad (19.35)$$

В дальнейшем для квантового случая потребуются обозначения

$$\Phi_{12,\,3}^{-} = \sum_\sigma S_{143}^{(\sigma)}S_2^{(\sigma)}K_{42}^{(\sigma)}, \qquad \Phi_{12,\,3}^{+} = \sum_\sigma S_{143}^{(\sigma)}S_2^{(\sigma)}K_{24}^{(\sigma)}, \qquad (19.36)$$

так что в силу (35)

$$\Phi_{12,\,3} = \Phi_{12,\,3}^{-} + \Phi_{21,\,3}^{+}. \qquad (19.37)$$

6. Вывод квадратичного ФДС, затрагивающего $\Phi_{12,3}$. Подставляя равенство

$$x_\alpha = B_\alpha + {}^1/_2 s_{\alpha\beta\gamma}B_\beta B_\gamma,$$

аналогичное (23), в (32), в рамках выбранного приближения будем иметь

$$\dot{B}_1 + \Phi_{1,2}B_2 = \Phi_{1,2}h_2 - {}^1/_2\Phi_{1,4}S_{423}B_2B_3 - {}^1/_2\Phi_{1,23}(B_2 - h_2)(B_3 - h_3) + \\ + \sum_\sigma [S_1^{(\sigma)}\xi_1^{(\sigma)} + S_{12,\,3}^{(\sigma)}\xi_2^{(\sigma)}(B_3 - h_3)]$$

(ср. (24)). Отсюда находим

$$B_1 = (p_1 + \Phi_1)^{-1} \Big\{ \Phi_1 h_1 - {}^1/_2 \Phi_1 S_{123} B_2 B_3 - {}^1/_2 \Phi_{1,\,23} (B_2 - h_2)(B_3 - h_3) + \\ + \sum_\sigma [S_1^{(\sigma)} \xi_1^{(\sigma)} + S_{12,\,3}^{(\sigma)} \xi_2^{(\sigma)} (B_3 - h_3)] \Big\}. \qquad (19.38)$$

Если теперь итерациями внутри фигурных скобок в качестве B_l подставлять все выражение (38), то можно выразить B_1 через h и $\xi^{(\sigma)}$. После этого можно найти всевозможные корреляторы параметров B_l. Нам требуется найти коррелятор $\langle B_1,\ B_2 \rangle = G_{12} + G_{12,\,3} h_3$, точнее, функцию $G_{12,\,3}$, с довольно низкой точностью, а именно — при учете лишь членов порядка kT. Члены более высокого порядка по kT могут быть отброшены. Для этого в выражении $B_1\ [h,\ \xi^{(\sigma)}]$ не нужно учитывать члены, квадратичные (и выше) по h, а также члены, квадратичные (и выше) по $\xi^{(\sigma)}$. Поэтому для вычисления $G_{12,\,3}$ с нужной точностью достаточно воспользоваться получаемым из (38) выражением

$$B_1 = T_1 \Big\{ -\Phi_1 S_{123} T_2 \sum_\sigma S_2^{(\sigma)} \xi_2^{(\sigma)} T_3 \Phi_3 h_3 - \\ - \Phi_{1,\,23} T_2 \sum_\sigma S_2^{(\sigma)} \xi_2^{(\sigma)} (T_3 \Phi_3 - 1)\, h_3 + \\ + \sum_\sigma [S_1^{(\sigma)} \xi_1^{(\sigma)} + S_{123}^{(\sigma)} \xi_2^{(\sigma)} (T_3 \Phi_3 - 1)\, h_3] \Big\}, \qquad (19.39)$$

где использовано обозначение (27). В (39) учтено, что прочие члены, не содержащие случайных функций, не оказывают влияния на коррелятор $\langle B_1,\ B_2 \rangle$.

Используя (39) для вычисления коррелятора $\langle B_1,\ B_2 \rangle$, в квантовом случае при нужной точности получаем

$$G_{12,\,3} = -T_1 T_2 \sum_\sigma [(\Phi_1 S_{143} T_4 K_{42}^{(\sigma)} + \Phi_2 S_{243} T_4 K_{14}^{(\sigma)})\, T_3 \Phi_3 + \\ + (\Phi_{1,\,43} T_4 K_{42}^{(\sigma)} + \Phi_{2,\,43} T_4 K_{14}^{(\sigma)})\, (T_3 \Phi_3 - 1) - \\ - (S_{14,\,3}^{(\sigma)} K_{42}^{(\sigma)} + S_{24,\,3}^{(\sigma)} K_{14}^{(\sigma)})\, (T_3 \Phi_3 - 1)].$$

Здесь и в дальнейшем для упрощения записи матрицы $S_{12}^{(\sigma)}$ полагаются единичными (тождественными).

Принимая во внимание (35), (28) и формулу линейной теории $G_{12} = T_1 T_2 \Phi_{12} = T_1 T_2 \sum_\sigma K_{12}^{(\sigma)}$ (см. (34)), которая аналогична (18), полученное равенство можно записать так:

$$G_{12,\,3} = -(G_1 S_{143} G_{42} + G_2 S_{243} G_{14})\, G_3 - \\ - (T_1 \Phi_{1,\,43} G_{42} + T_2 \Phi_{2,\,43} G_{14})\, (G_3 - 1) + T_1 T_2 \Phi_{12,\,3}\, (G_3 - 1).$$

Учитывая (17.6), отсюда будем иметь

$$G_{12,\,3} = -i\hbar\, [\Gamma_2^- G_1 S_{123} (G_2 - G_2^{\text{т}}) + \Gamma_1^+ G_2 S_{213} (G_1 - G_1^{\text{т}})]\, G_3 - \\ - i\hbar\, [\Gamma_2^- T_1 \Phi_{1,\,23} (G_2 - G_2^{\text{т}}) + \Gamma_1^+ T_2 \Phi_{2,\,13} (G_1 - G_1^{\text{т}})]\, (G_3 - 1) + \\ + T_1 T_2 \Phi_{12,\,3}\, (G_3 - 1). \qquad (19.40)$$

С другой стороны, биадмитанс $G_{12,3}$ определяется соотношением (17.59). Подставляя в него равенство (29), получаем

$$G_{12,3} = i\hbar \{ -\Gamma_2^- [G_1 S_{123} G_2 G_3 + T_1 \Phi_{1,23} (G_2 - 1)(G_3 - 1)] - \\ - \Gamma_1^+ [G_2 S_{213} G_1 G_3 + T_2 \Phi_{2,13} (G_1 - 1)(G_3 - 1)] + \\ + (\Gamma_1^+ + \Gamma_2^-) [G_1 G_2 S_{312} G_3 + (G_1 - 1)(G_2 - 1) \Phi_{3,12}^{\text{в}} T_3]\}. \quad (19.41)$$

Здесь мы учли, что $S_{312}^{\text{в}} = S_{312}$ вследствие равенства $\varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma s_{\alpha\beta\gamma} = s_{\alpha\beta\gamma}$, вытекающего из инвариантности $w_{\text{рав}}(\varepsilon B) = w_{\text{рав}}(B)$ равновесного распределения относительно обращения времени. Кроме того, учтено равенство $[(p_3 + \Phi_3)^{-1}]^{\text{в}} = [(p_3 + \Phi_3)^{-1}]^{\text{т}}$, т. е. $T_3^{\text{в}} = T_3^{\text{т}}$, вытекающее из (15).

Приравнивая выражения (40) и (41), видим, что часть членов сокращается, в частности, сокращаются все члены с S_{klm} вследствие симметрии типа $S_{klm} = S_{lkm}$. После этого находим

$$[T_1 T_2 \Phi_{12,3} + i\hbar \Gamma_2^- (G_2 - 1) T_1 \Phi_{1,23} + i\hbar \Gamma_1^+ (G_1 - 1) T_2 \Phi_{2,13}] (G_3 - 1) = \\ = i\hbar (\Gamma_1^+ + \Gamma_2^-)(G_1 - 1)(G_2 - 1) \Phi_{3,12}^{\text{в}} T_3. \quad (19.42)$$

Используя (27) и (28), нетрудно получить, что $G_l - 1 = -p_l T_l$. Подставляя это равенство в (42), после сокращений на T_1, T_2, T_3 будем иметь окончательно

$$\Phi_{12,3} = kT [\Theta_2^- \Phi_{1,23} + \Theta_1^+ \Phi_{2,13} + (p_1 \Theta_2^- + p_2 \Theta_1^+) p_3^{-1} \Phi_{3,12}^{\text{в}}]. \quad (19.43)$$

При этом учтено, что $\Phi_{3,12}^{\text{в}} p_3^{-1} = -p_3^{-1} \Phi_{3,12}^{\text{в}}$. Найденное соотношение по форме аналогично (17.66). В неквантовом пределе из него следует (15.59). Данное соотношение относится к квадратичным ФДС первого рода.

7. Другое квадратичное ФДС. Для вывода соотношения, которое затрагивает функцию Φ_{123}, следует найти равновесный коррелятор $\langle B_1, B_2, B_3 \rangle = G_{123}$, соответствующий нулевым внешним силам. При этом в (38) следует положить $h = 0$ и выразить B_1 через $\xi^{(\sigma)}$, оставляя лишь линейные и квадратичные по $\xi^{(\sigma)}$ члены. Можно пользоваться выражением

$$B_1 = T_1 \Big\{ -{}^1\!/_2 (\Phi_1 S_{123} + \Phi_{1,23}) T_2 T_3 \sum_{\tau,\rho} \xi_2^{(\tau)} \xi_3^{(\rho)} + \\ + \sum_\sigma \Big[\xi_1^{(\sigma)} + \sum_\tau S_{12,3}^{(\sigma)} \xi_2^{(\sigma)} T_3 \xi_3^{(\tau)} \Big] \Big\}, \quad (19.44)$$

получаемым из (38).

При вычислении коррелятора $\langle B_1, B_2, B_3 \rangle$ следует учитывать лишь члены порядка $(kT)^2$. К таким членам относятся члены, линейные по $K_{123}^{(\sigma)}$ и квадратичные по $K_{12}^{(\sigma)}$. Расчет коррелятора с применением техники, описанной в п. 1.2, приводит к такому результату:

$$G_{123} = T_1 T_2 T_3 \Big\{ \sum_\sigma K_{123}^{(\sigma)} + \sum_{\sigma,\tau} [S_{145}^{(\sigma)} T_5 (K_{42}^{(\sigma)} K_{53}^{(\tau)} + K_{43}^{(\sigma)} K_{52}^{(\tau)}) + \\ + S_{24,5}^{(\sigma)} T_5 (K_{14}^{(\sigma)} K_{53}^{(\tau)} + K_{43}^{(\sigma)} K_{15}^{(\tau)}) + S_{34,5}^{(\sigma)} T_5 (K_{14}^{(\sigma)} K_{25}^{(\tau)} + K_{24}^{(\sigma)} K_{15}^{(\tau)})] -$$

$$- (\Phi_1 S_{145} + \Phi_{1,\,45}) T_4 T_5 \sum_{\sigma\tau} K_{42}^{(\sigma)} K_{53}^{(\tau)} -$$

$$- (\Phi_2 S_{245} + \Phi_{2,\,45}) T_4 T_5 \sum_{\sigma\tau} K_{14}^{(\sigma)} K_{53}^{(\tau)} - (\Phi_3 S_{345} + \Phi_{3,\,45}) \sum_{\sigma\tau} K_{14}^{(\sigma)} K_{25}^{(\tau)} \Bigg\}.$$

Учитывая (35) и (36), а также равенство $T_1 T_2 \sum\limits_{\sigma} K_{12}^{(\sigma)} = G_{12}$ и (28), отсюда находим

$$G_{123} = -T_1 T_2 T_3 \Phi_{123} + T_1 T_2 \Phi_{12,\,5} G_{53} + T_1 T_3 (\Phi_{13,\,5}^{-} G_{52} + \Phi_{31,\,5}^{+} G_{25}) +$$
$$+ T_2 T_3 \Phi_{23,\,5} G_{15} - (G_1 S_{145} + T_1 \Phi_{1,\,45}) G_{42} G_{53} -$$
$$- (G_2 S_{245} + T_2 \Phi_{2,\,45}) G_{14} G_{53} - (G_3 S_{345} + T_3 \Phi_{3,\,45}) G_{14} G_{25}.$$

Подставляя сюда (17.6), получаем

$$G_{123} = -T_1 T_2 T_3 \Phi_{123} + i\hbar \, [T_1 T_2 \Gamma_3^{-} \Phi_{12,\,3} (G_3 - G_3^{\text{т}}) +$$
$$+ T_1 T_3 (\Gamma_2^{-} \Phi_{13,\,2}^{-} + \Gamma_2^{+} \Phi_{31,\,2}^{+}) (G_2 - G_2^{\text{т}}) + T_2 T_3 \Gamma_1^{+} \Phi_{23,\,1} (G_1 - G_1^{\text{т}})] +$$
$$+ \hbar^2 [\Gamma_2^{-} \Gamma_3^{-} (G_1 S_{123} + T_1 \Phi_{1,\,23}) (G_2 - G_2^{\text{т}}) (G_3 - G_3^{\text{т}}) +$$
$$+ \Gamma_1^{+} \Gamma_3^{-} (G_2 S_{213} + T_2 \Phi_{2,\,13}) (G_1 - G_1^{\text{т}}) (G_3 - G_3^{\text{т}}) +$$
$$+ \Gamma_1^{+} \Gamma_2^{+} (G_3 S_{312} + T_3 \Phi_{3,\,12}) (G_1 - G_1^{\text{т}}) (G_2 - G_2^{\text{т}})]. \qquad (19.45)$$

С другой стороны, G_{123} определяется соотношением (17.44), которое вследствие (29) принимает вид

$$G_{123} = \hbar^2 \{ \Gamma_2^{-} \Gamma_3^{-} [G_1 S_{123} G_2 G_3 + G_2 G_3 S_{123} G_1 +$$
$$+ T_1 \Phi_{1,\,23} (G_2 - 1) (G_3 - 1) + (G_2 - 1) (G_3 - 1) \Phi_{1,\,23}^{\text{в}} T_1] +$$
$$+ \Gamma_1^{+} \Gamma_3^{-} [G_2 S_{231} G_3 G_1 + G_3 G_1 S_{231} G_2 + T_2 \Phi_{2,\,13} (G_1 - 1) (G_3 - 1) +$$
$$+ (G_1 - 1) (G_3 - 1) \Phi_{2,\,13}^{\text{в}} T_2] + \Gamma_1^{+} \Gamma_2^{+} [G_3 S_{312} G_1 G_2 + G_1 G_2 S_{312} G_3 +$$
$$+ T_3 \Phi_{3,\,12} (G_1 - 1) (G_2 - 1) + (G_1 - 1) (G_2 - 1) \Phi_{3,\,12}^{\text{в}} T_3]\}. \qquad (19.46)$$

Подставим в (45) равенства (43) и приравняем выражения (45) и (46). При этом матрицы S_{klm}, как нетрудно убедиться, сократятся в силу (16.73). Перенося G_1, G_2, G_3 налево от трехиндексных функций и пользуясь равенствами

$$G_l - 1 = -p_l T_l, \qquad G_l^{\text{т}} - 1 = p_l T_l^{\text{т}}, \qquad G_l^{\text{т}} - G_l = p_l (T_l^{\text{т}} + T_l),$$

а также тождеством (16.73), после сокращений будем иметь

$$-\beta^2 \Phi_{123} = -\Theta_1^{+} \Theta_3^{-} \Phi_{2,\,13} + \Theta_1^{+} \Theta_2^{+} \Phi_{3,\,12}^{\text{в}} + \Theta_2^{-} \Theta_3^{-} \Phi_{1,\,23}^{\text{в}} -$$
$$- \Theta_2^{-} \beta \Phi_{13,\,2}^{-} - \Theta_2^{+} \beta \Phi_{31,\,2}^{+}, \qquad (19.47)$$

если положить

$$\Theta_2^{-} \beta \Phi_{13\,,2}^{-} + \Theta_2^{+} \beta \Phi_{31\,,2}^{+} - \Theta_2^{-} \Theta_3^{-} \Phi_{1\,,23} - \Theta_1^{+} \Theta_2^{+} \Phi_{3\,,12} = -\Theta_1^{+} \Theta_3^{-} \Phi_{2,\,13}^{\text{в}}.$$
$$(19.48)$$

В силу (16.73) правую часть (48) можно также записать в виде $(p_3 \Theta_1^{+} \Theta_2^{+} + p_1 \Theta_2^{-} \Theta_3^{-}) p_2^{-1} \Phi_{2,\,13}^{\text{в}}$. В неквантовом случае, когда $\Theta_l^{+} = 1$, равенство (48) выполняется в силу (37) и (43). В квантовом же случае равенство (48) является необходимым и достаточным условием того, чтобы в получаемое из (45) и (46) выражение для Φ_{123} не входила странная комбинация $T_{13}^{-1}T_{23}$.

Обозначая для краткости

$$\begin{aligned} X &= \beta\Phi_{13,\,2}^{-} - \Theta_3^{-}\Phi_{1,\,23} - p_1\Theta_3^{-}p_2^{-1}\Phi_{2,\,13}^{\text{в}}, \\ Y &= \beta\Phi_{31,2}^{+} - \Theta_1^{+}\Phi_{3,12} - p_3\Theta_1^{+}p_2^{-1}\Phi_{2,13}^{\text{в}}, \end{aligned} \tag{19.49}$$

равенство (48) можно записать в виде $\Theta_2^{-}X + \Theta_2^{+}Y = 0$, в то время как соотношение (43) (с переставленными индексами 2 и 3) — в виде $X + Y = 0$. Эти равенства можно рассматривать как систему уравнений, из которой можно найти X и Y. Данная система в квантовом случае является невырожденной, и из нее получаем $X = 0$, $Y = 0$, или вследствие (49)

$$\beta\Phi_{13,\,2}^{+} = \Theta_3^{\pm}\left(\Phi_{1,\,23} + p_1p_2^{-1}\Phi_{2,\,13}^{\text{в}}\right). \tag{19.50}$$

Благодаря (48) формула (47) приводится к виду

$$\begin{aligned} \beta^2\Phi_{123} = \Theta_2^{-}\Theta_3^{-}\left(\Phi_{1,\,23} - \Phi_{1,\,23}^{\text{в}}\right) + \Theta_1^{+}\Theta_3^{-}\left(\Phi_{2,\,13} - \Phi_{2,\,13}^{\text{в}}\right) + \\ + \Theta_1^{+}\Theta_2^{+}\left(\Phi_{3,\,12} - \Phi_{3,\,12}^{\text{в}}\right). \end{aligned} \tag{19.51}$$

Это и есть искомое второе квадратичное ФДС первого рода. По своей структуре оно похоже на (17.65). В неквантовом пределе полученное соотношение переходит в соотношение (15.66), приведенное ранее. Подчеркнем, что для вывода неквантового ФДС (15.66) из (45) и (46) дополнительно постулировать справедливость равенства (48) не приходится.

8. Необходимые условия, накладываемые на способ введения внешних сил в марковском случае. Линейно-квадратичное приближение. В марковском (неквантовом) случае ФДС (20), (43), (51) совпадают с марковскими ФДС (10.10), (10.13), (10.14), так как в этом случае

$$\Phi_{1,2} = -l_{\alpha_1,\alpha_2}\delta(t_{12}), \quad \Phi_{12} = l_{\alpha_1\alpha_2}\delta(t_{12}),$$

$$\Phi_{1,\,23} = -l_{\alpha_1,\alpha_2\alpha_3}\delta(t_1,\ t_2,\ t_3), \quad \Phi_{12,\,3} = l_{\alpha_1\alpha_2,\alpha_3}\delta(t_1,\ t_2,\ t_3),$$

$$\Phi_{123} = -l_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}\delta(t_1,\ t_2,\ t_3).$$

Из рассмотрения, приведенного в предыдущих пунктах, следует поэтому, что правило простейшего ввода внешних сил является достаточным условием согласования марковских ФДС и общих ФДС второго рода. В настоящем пункте будут рассмотрены необходимые условия этого согласования в линейно-квадратичном приближении.

В марковском случае уравнение (3) является безынерционным, принимая вид

$$A_\alpha = -\Omega_\alpha(x(A), h).$$

Функции Ω_α здесь зависят только от значений $x(A(t))$, $h(t)$ в тот же момент времени, что и $\dot{A}_\alpha(t)$. Условие (6) принимает вид

$$\Omega_\alpha(x,\ h) = 0, \quad \text{при } x = h. \tag{19.52}$$

В линейном случае это равенство дает

$$\frac{\partial\Omega_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial\Omega_\alpha}{\partial h_\beta} = 0 \quad \text{при } x = 0,\ h = 0. \tag{19.53}$$

Для вывода равенства (53) нужно разложить функции $\Omega_\alpha(x,\ h)$ в ряд Тейлора в нулевой точке, оставить только линейные члены, подставить разложение в (52) и использовать произвольность вектора h.

При учете также и квадратичных членов разложения из (52) будем иметь

$$\frac{\partial^2\Omega_\alpha}{\partial x_\beta\,\partial x_\gamma} + \frac{\partial^2\Omega_\alpha}{\partial x_\beta\,\partial h_\gamma} + \frac{\partial^2\Omega_\alpha}{\partial h_\beta\,\partial x_\gamma} + \frac{\partial^2\Omega_\alpha}{\partial h_\beta\,\partial h_\gamma} = 0 \quad \text{при } x = h = 0. \tag{19.54}$$

Вследствие (53) в линейном приближении имеем

$$\Omega_\alpha(x,\ h) = (\partial\Omega_\alpha/\partial x_\beta)_0\,(x_\beta - h_\beta).$$

Это означает, что в линейном приближении правило простейшего включения внешних сил подтверждается.

Переходя к квадратичному случаю, видим, что равенство (54) позволяет, кроме $(\partial^2\Omega_\alpha/\partial x_\beta\,\partial x_\gamma)_0$, независимо задать $(\partial^2\Omega_\alpha/\partial x_\beta\,\partial h_\gamma)_0$. После этого матрица $(\partial^2\Omega_\alpha/\partial h_\beta\,\partial h_\gamma)_0$ будет однозначно определена. Обозначая

$$m_{\alpha\beta\gamma} = \left(\frac{\partial^2\Omega_\alpha}{\partial x_\beta\,\partial h_\gamma}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2\Omega_\alpha}{\partial x_\beta\,\partial x_\gamma}\right)_0, \tag{19.55}$$

согласно (54) будем иметь

$$\left(\frac{\partial^2\Omega_\alpha}{\partial h_\beta\,\partial h_\gamma}\right)_0 = \left(\frac{\partial^2\Omega_\alpha}{\partial x_\beta\,\partial x_\gamma}\right)_0 - m_{\alpha\beta\gamma} - m_{\alpha\gamma\beta}.$$

Этим равенствам соответствует функция

$$\Omega_\alpha(x,\ h) = \left(\frac{\partial\Omega_\alpha}{\partial x_\beta}\right)_0 (x_\beta - h_\beta) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\Omega_\alpha}{\partial x_\beta\,\partial x_\gamma}\right)_0 (x_\beta - h_\beta)(x_\gamma - h_\gamma) + {} \\ + m_{\alpha\beta\gamma}(x_\beta - h_\beta)\,h_\gamma. \tag{19.56}$$

Отсюда видно, что ненулевые значения элементов матрицы $m_{\alpha\beta\gamma}$ символизируют отклонение от правила простейшего включения внешних сил в линейно-квадратичном приближении. Ниже будет показано, что условие непротиворечивости марковских ФДС и общих ФДС второго рода приводит к дополнительному равенству

$$m_{\alpha\beta\gamma} = \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma m_{\beta\alpha\gamma}, \tag{19.57}$$

или в силу (55)

$$\left(\frac{\partial^2\Omega_\alpha}{\partial x_\beta\,\partial h_\gamma}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2\Omega_\alpha}{\partial x_\beta\,\partial x_\gamma}\right)_0 = \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma\left[\left(\frac{\partial^2\Omega_\beta}{\partial x_\alpha\,\partial h_\gamma}\right)_0 + \left(\frac{\partial^2\Omega_\beta}{\partial x_\alpha\,\partial x_\gamma}\right)_0\right]. \tag{19.58}$$

Последние равенства вместе с (53) и (54) и представляют собой необходимые условия, накладываемые на способ включения внешних сил.

Перейдем к доказательству равенства (57). Благодаря члену с $m_{\alpha\beta\gamma}$ в (56) в формулах (21), (24) и (25) появится дополнительный член. Так, вместо (25) будем иметь

$$A_1 = (p_1 + \Phi_1)^{-1} [\ldots + m_{123} (A_2 - h_2) h_3],$$

где введено обозначение $m_{123} = m_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3} \delta (t_1, t_2, t_3)$. Точками здесь обозначены прежние члены, присутствовавшие в (25). Далее в (26) в правой части появится дополнительный член $T_1 m_{123} (T_2\Phi_2 - 1) h_2 h_3$, в связи с чем вместо (29) получим равенство

$$G_{1,23} = \ldots + T_1 [m_{123} (G_2 - 1) + m_{132} (G_3 - 1)] =$$
$$= \ldots + T_1 (p_2 m_{123} T_2 + p_3 m_{132} T_3). \quad (19.59)$$

Здесь и в дальнейшем точками, как и раньше, обозначены прежние члены.

Подставляя (59) в (17.47), вместо равенства (46), взятого в неквантовом варианте, будем иметь

$$G_{123} = \cdots + (kT)^2 P_{123} \left(p_3^{-1} T_1 m_{123} T_2 - \varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3 p_3^{-1} T_2 m_{123} T_1\right),$$

или, если перегруппировать члены,

$$G_{123} = \cdots + (kT)^2 P_{123} p_3^{-1} T_1 (m_{123} - \varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3 m_{213}) T_2. \quad (19.60)$$

Поправка к коррелятору G_{123}, обусловленная членами с m_{ikl}, должна равняться нулю, поскольку этот коррелятор вполне однозначно определяется марковскими ФДС, совпадающими с (20), (43), (51). Следовательно, выражение, выписанное в (60), должно равняться нулю. Взяв его в спектральном представлении и учитывая (27), получим равенство

$$P_{123} \omega_3^{-1} (i\omega_1 \hat{I}_1 + \hat{D}_1)^{-1} (-i\omega_2 \hat{I}_2 + \hat{D}_2)^{-1} (m_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3} - \varepsilon_{\alpha_1}\varepsilon_{\alpha_2}\varepsilon_{\alpha_3} m_{\alpha_2\alpha_1\alpha_3}) = 0, \quad (19.61)$$

которое обязано выполняться при любых ω_1, ω_2, ω_3. Здесь $\hat{D} = -\| l_{\alpha,\beta} \|$ или $\widehat{D} = -\| l_{\alpha,\gamma} u_{\gamma\beta} \| \equiv \| d_{\alpha\beta} \|$, если матрица $u_{\gamma\beta}$ не равна единичной. Чтобы (61) выполнялось при $\omega_3 \to 0$, необходима справедливость равенства

$$P_{12} (i\omega_1 \hat{I}_1 + \hat{D}_1)^{-1} (-i\omega_2 \hat{I}_2 + \hat{D}_2)^{-1} (m_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3} - \varepsilon_{\alpha_1}\varepsilon_{\alpha_2}\varepsilon_{\alpha_3} m_{\alpha_2\alpha_1\alpha_3}) = 0. \quad (19.62)$$

Умножая (62) матрично (слева) на $-i\omega_1 \widehat{I}_1 + \widehat{D}_1$ и $-i\omega_2 \widehat{I}_2 + \widehat{D}_2$ и дифференцируя полученное равенство по ω_1 или ω_2, получим формулу (57).

Из (57) вытекает, что для одного нечетного по времени параметра B_1 матрица m обращается в нуль и справедливо правило простейшего включения сил. В многокомпонентном случае при наличии параметров, нечетных по времени, часть элементов матрицы $m_{\alpha\beta\gamma}$ обязана равняться нулю, а другая не обязана. Это, однако, не исключает возможности того, что во многих случаях $m_{\alpha\beta\gamma} = 0$ при всех α, β, γ.

Отметим, что из равенства выражений типа (40) и (41) нельзя извлечь новых равенств для $m_{\alpha\beta\gamma}$, так как при отказе от гипотезы простейшего включения сил в стохастическое представление (38) приходится добавить член вида $\sum\limits_{\sigma} R^{(\sigma)}_{12,3}\xi^{(\sigma)}_2 h_3$. После этого приравнивание выражений типа (40) и (41) указывает лишь, как сумма $\sum\limits_{\sigma} (R^{(\sigma)}_{14,3}K^{(\sigma)}_{42} + R^{(\sigma)}_{24,3}K^{(\sigma)}_{14})$ выражается через $m_{\alpha\beta\gamma}$.

Условия (54) и (58) были получены в [66] (см. также [64]).

§ 20. Линейные и квадратичные ФДС третьего рода

1. Определение импедансов. Возникновение флуктуаций внутренних термодинамических параметров $B_\alpha(t)$ и соответствующих потоков $J_\alpha = \dot{B}_\alpha$ можно объяснить тем, что в различных элементах рассматриваемой физической системы возникают случайные силы, термодинамически сопряженные с B_α. Между статистическими характеристиками этих случайных сил и импедансами, характеризующими систему, имеются универсальные соотношения, которые мы называем ФДС третьего рода.

Приступая к определению импедансов, обратимся к формуле (16.4). Она указывает, как средние параметры $A_\alpha = \langle B_\alpha \rangle$ выражаются через внешние силы h. Обратную зависимость запишем в виде

$$h_1 = Q_{1,\,2}A_2 + {}^1/_2 Q_{1,\,23}A_2A_3 + {}^1/_6 Q_{1,\,234}A_2A_3A_4 + \cdots \tag{20.1}$$

Это равенство служит определением импедансов $Q_{1,\,2,\,\ldots,\,m}$. Чтобы найти, как импедансы выражаются через адмитансы (16.3), следует разрешать уравнение (16.4) итерациями относительно h_1. Из (16.4) имеем

$$G_{2,\,3}h_3 = A_2 - {}^1/_2 G_{2,\,34}h_3h_4 - {}^1/_6 G_{2,\,345}h_3h_4h_5 - \cdots \tag{20.2}$$

Введем $Q_{1,\,2}$ как матрицу, обратную $G_{1,\,2}$ (предполагаем, что $G^{-1}_{1,\,2}$ существует). Это значит, что должно выполняться равенство $Q_{1,\,2}G_{2,\,3}h_3 = h_1$. Подействовав на обе части равенства (2) оператором $Q_{1,\,2}$, будем поэтому иметь

$$h_1 = Q_{1,\,2}A_2 - {}^1/_2 Q_{1,\,2}G_{2,\,34}h_3h_4 - {}^1/_6 Q_{1,\,2}G_{2,\,345}h_3h_4h_5 - \cdots \tag{20.3}$$

Подставим в правую часть в качестве h_3, h_4, ... выражение типа (3), а именно,

$$h_3 = Q_{3,\,6}A_6 - {}^1/_2 Q_{3,\,6}G_{6,\,78}h_7h_8 - \cdots$$

и т. п. Это даст

$$\begin{aligned} h_1 = Q_{1,\,2}A_2 - {}^1/_2 Q_{1,\,2}G_{2,\,34}Q_{3,\,5}Q_{4,\,6}A_5A_6 - \\ - {}^1/_6 Q_{1,\,2}G_{2,\,345}Q_{3,\,6}Q_{4,\,7}Q_{5,\,8}A_6A_7A_8 + \\ + {}^1/_4 Q_{1,\,2}G_{2,\,34}[Q_{3,\,5}\,Q_{4,\,6} + Q_{3,\,6}Q_{4,\,5}]\,A_5G_{6,\,78}h_7h_8 - \cdots \end{aligned}$$

Продолжая подстановки описанного типа и сравнивая полученное разложение с (1), можно найти импедансы любого порядка. В частности, для импедансов, выписанных в (1), получаем выражения

$$\begin{gathered}Q_{1,\,2}=G^{-1}_{1,\,2},\quad Q_{1,\,23}=-Q_{1,\,4}G_{4,\,56}Q_{5,\,2}Q_{6,\,3},\\ Q_{1,\,234}=Q_{1,\,5}\,[-G_{5,\,678}+G_{5,\,69}Q_{9,\,l}G_{l,\,78}+\\ +G_{5,\,79}Q_{9l}G_{l,\,68}+G_{5,\,89}Q_{9,\,l}G_{l,\,67}]\,Q_{6,\,2}Q_{7,\,3}Q_{8,\,4}.\end{gathered}\tag{20.4}$$

Импедансы, как видно из (1), (4), симметричны относительно индексов, стоящих за запятой, т. е., как и адмитансы, удовлетворяют равенствам типа (16.5). Как и адмитансы, импедансы удовлетворяют условию причинности $\eta_{21}Q_{1,\,2\,\ldots\,m}=0$. Легко видеть, что условие причинности для импедансов (4) вытекает из соответствующего условия причинности для адмитансов $G_{1,\,2}$, $G_{1,\,23}$, $G_{1,\,234}$.

Если равенство (16.4) (взятое во временном представлении) продифференцировать по t_1, то получим (16.8), причем модифицированные адмитансы $Y_{1,\,2\,\ldots\,m}$ определяются формулой (16.7). Записывая зависимость, обратную зависимости (16.8), получаем равенство

$$h_1=Z_{1,\,2}J_2+{}^1\!/_2Z_{1,\,23}J_2J_3+{}^1\!/_6Z_{1,\,234}J_2J_3J_4+\cdots,\tag{20.5}$$

которое служит для определения модифицированных импедансов $Z_{1,\,2\,\ldots\,m}$. Связь между $Q_{1,\,2\,\ldots\,m}$ и $Z_{1,\,2\,\ldots\,m}$ можно найти, подставляя $J_l=p_lA_l$ в правую часть (5). Получаемое после этого равенство следует сравнить с (1). Это дает

$$Q_{1,\,2\,\ldots\,m}=Z_{1,\,2\,\ldots\,m}p_2\ldots p_m\tag{20.6}$$

или

$$Q_{1,\,2\ldots m}=p^{\mathrm{T}}_2\ldots p^{\mathrm{T}}_mZ_{1,\,2\ldots m}=(-1)^{m-1}\,p_2\ldots p_mZ_{1,\,2\ldots m},\tag{20.7}$$

так как операция транспонирования, обозначаемая буквой т, переводит оператор p в $-p$.

Условимся в целях сокращения записи к двухиндексным матрицам $Q_{1,\,2}$, $Z_{1,\,2}$, $G_{1,\,2}$, $Y_{1,\,2}$ применять матричное или операторное обозначение, подобное тому, которое использовано в (6) и (7). Именно, вместо $Q_{1,\,4}G_{456}$ будем писать Q_1G_{156} или $G_{156}Q^{\mathrm{T}}_1$, а вместо $G_{456}Q_{5,\,2}$ будем писать $G_{426}Q_2$ или $Q^{\mathrm{T}}_2G_{426}$. При этом сокращенном обозначении второе и третье равенства (4) можно записать в таких формах:

$$\begin{gathered}Q_{1,\,23}=-Q_1G_{1,\,23}Q_2Q_3=-Q_1Q^{\mathrm{T}}_2Q^{\mathrm{T}}_3G_{1,\,23},\\ Q_{1,\,234}=Q_1Q^{\mathrm{T}}_2Q^{\mathrm{T}}_3Q^{\mathrm{T}}_4\,[-G_{1,\,234}+P_{(234)}G_{1,\,25}Q_5G_{5,\,34}],\end{gathered}\tag{20.8}$$

где $P_{(234)}$ обозначает сумму по циклическим перестановкам индексов 2, 3, 4.

В заключение этого пункта отметим, что обращение матрицы $G_{1,\,2}$ для отыскания $Q_{1,\,2}$ удобнее всего производить в спектральном представлении. В этом представлении $G_{1,\,2}$ согласно (16.20) имеет вид $G_{\alpha,\,\beta}\,(\omega_1,\ \omega_2)=G'_{\alpha,\,\beta}\,(\omega_1)\,\delta\,(\omega_1+\omega_2)$. Поэтому

$$G_{1,\,2}\,h_2=\int G_{\alpha_1,\,\beta}\,(\omega_1,\ \omega_2)\,h_\beta\,(\omega_2)\,d\omega_2=G'_{\alpha_1,\,\beta}\,(\omega\ )\,h_\beta\,(-\omega_1).$$

Подставляя это равенство в формулу $Q_{1,\,3}G_{3,\,2}h_2 = h_1$, получаем

$$\int Q_{\alpha_1,\,\gamma}(\omega_1,\ \omega_3)\, G'_{\gamma,\,\beta}(\omega_3)\, h_\beta(-\omega_3)\, d\omega_3 = h_{\alpha_1}(\omega_1).$$

Легко видеть, что данное равенство выполняется, если

$$Q_{\alpha,\,\gamma}(\omega_1,\ \omega_3) = [G'_{\gamma,\,\alpha}(-\omega_1)]^{-1}\,\delta(\omega_1+\omega_3). \tag{20.9}$$

Сопоставляя (9) с равенством (16.24), т. е. согласно обозначениям данного параграфа с равенством $Q_{1,\,2} = Q'_{\alpha_1,\,\alpha_2}(-\omega_1)\,\delta(\omega_1+\omega_2)$, получаем

$$\| Q'_{\alpha,\,\beta}(\omega) \| = \| q'_{\alpha,\,\beta}(\omega) \|^{-1} = \| G'_{\alpha,\,\beta}(\omega) \|^{-1}. \tag{20.10}$$

Здесь имеются в виду «малые» матрицы, получающиеся изменением индексов α, β при фиксированном ω, в то время как в первом равенстве (4) стоят «большие» матрицы, получающиеся изменением α_1, t_1; α_2, t_2 или α_1, ω_1; α_2, ω_2.

2. Соотношение взаимности для линейного импеданса. Из того факта, что адмитанс $G_{1,\,2}$ удовлетворяет соотношению взаимности (17.31) или (17.32), вытекает соотношение взаимности для импеданса $Q_{1,\,2}$.

Предположим сначала, что все параметры B_α — четные по времени, т. е. все $\varepsilon_\alpha = 1$. Тогда (17.32) будет обозначать, что матрица $G'_{\alpha\beta}(\omega)$ симметрична. Но симметричной матрице соответствует симметричная обратная матрица. Следовательно, симметричной будет и матрица (10):

$$Q'_{\beta,\,\alpha}(\omega) = Q'_{\alpha,\,\beta}(\omega).$$

Таким образом, для данного частного случая соотношения взаимности выполняются. То же самое справедливо и в том случае, когда все параметры нечетны по времени.

Перейдем к общему случаю, когда имеются как четные, так и нечетные по времени параметры. Расположим их так: $B = (C,\ D)$, где C — набор четных, а D — набор нечетных параметров. Тогда матрицу $G'_{\alpha,\,\beta}(\omega)$ можно записать в блочном виде

$$\| G'_{\alpha,\,\beta}(\omega) \| = \begin{pmatrix} R(\omega) & U(\omega) \\ V(\omega) & S(\omega) \end{pmatrix}, \tag{20.11}$$

причем $R(\omega)$ соответствует четным, $S(\omega)$ — нечетным параметрам, а $U(\omega)$, $V(\omega)$ — перекрестные матрицы, в общем случае не квадратные. Транспонирование матрицы (11) дает

$$\begin{pmatrix} R^{\mathrm{T}}(\omega) & V^{\mathrm{T}}(\omega) \\ U^{\mathrm{T}}(\omega) & S^{\mathrm{T}}(\omega) \end{pmatrix}.$$

Учитывая еще входящие в (17.32) сигнатуры $\varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta$, записываем это соотношение в виде

$$\begin{pmatrix} R^{\mathrm{T}}(\omega) & -V^{\mathrm{T}}(\omega) \\ -U^{\mathrm{T}}(\omega) & S^{\mathrm{T}}(\omega) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R(\omega) & U(\omega) \\ V(\omega) & S(\omega) \end{pmatrix},$$

т. е.

$$R^{\mathrm{T}}(\omega) = R(\omega), \quad S^{\mathrm{T}}(\omega) = S(\omega), \quad V^{\mathrm{T}}(\omega) = -U(\omega). \tag{20.12}$$

Найдем теперь матрицу, обратную матрице (11). Непосредственным перемножением матриц нетрудно проверить, что обратная матрица имеет вид

$$\begin{pmatrix} R^{-1}+R^{-1}UE^{-1}VR^{-1} & -R^{-1}UE^{-1} \\ -E^{-1}VR^{-1} & E^{-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K(\omega) & M(\omega) \\ N(\omega) & L(\omega) \end{pmatrix},$$

где

$$E = S - VR^{-1}U. \tag{20.13}$$

Предполагается, что обратные матрицы R^{-1}, E^{-1} существуют. Используя (12), нетрудно проверить, что матрица (13), а следовательно, и $E^{-1} \equiv L$, является симметричной. Далее, вследствие симметрии матрицы E^{-1} и соотношения $V^{\text{т}} = -U$ симметричной является матрица $R^{-1}UE^{-1}VR^{-1}$, а следовательно, и K. Наконец, используя симметрию матрицы E^{-1} и третье равенство (12), нетрудно убедиться, что справедливо соотношение $(E^{-1}VR^{-1})^{\text{т}} = -R^{-1}UE^{-1}$, т. е. $N^{\text{т}} = -M$. Итак, для обратной матрицы справедливы соотношения

$$K^{\text{т}}(\omega) = K(\omega), \quad L^{\text{т}}(\omega) = L(\omega), \quad N^{\text{т}}(\omega) = -M(\omega),$$

аналогичные (12). Это значит, что выполняется соотношение взаимности

$$\varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta Q'_{\beta,\,\alpha}(\omega) = Q'_{\alpha,\,\beta}(\omega),$$

которое эквивалентно соотношению

$$Q^{\text{в}}_{2,\,1} = Q_{1,\,2}. \tag{20.14}$$

Использованное выше условие невырожденности матрицы R (условие невырожденности E вытекает из него и невырожденности (11)) непринципиально. От него можно избавиться изменением доказательства. Скажем, в случае вырожденной матрицы R можно представить ее как предел невырожденной матрицы и использовать для последней приведенное рассмотрение.

Из (14) вытекает соотношение взаимности такого же вида

$$Z^{\text{в}}_{2,\,1} = Z_{1,\,2} \tag{20.15}$$

для модифицированного импеданса.

3. Линейное ФДС (формула Найквиста). Обозначим через $\mathscr{E}_\alpha(t)$ случайные сторонние силы, возникающие в системе и вызывающие тепловые флуктуации. Случайные внутренние параметры B_α определяются как неслучайными силами $h_\alpha(t)$, так и случайными силами $\mathscr{E}_\alpha(t)$. Соответствующая формула имеет вид

$$B_1 = \tilde{G}_{1,\,2}(h_2 + \mathscr{E}_2) + {}^1/_2\tilde{G}_{1,\,23}(h_2 + \mathscr{E}_2)(h_3 + \mathscr{E}_3) + \\ + {}^1/_6\tilde{G}_{1,\,234}(h_2 + \mathscr{E}_2)(h_3 + \mathscr{E}_3)(h_4 + \mathscr{E}_4) + \cdots, \tag{20.16}$$

аналогичный (16.4). Здесь $\tilde{G}_{1,\,2\,\ldots\,m}$ — адмитансы, близкие к $G_{1,\,2\,\ldots\,m}$. Они определяются из условия, чтобы после усреднения равенства (16) мы получили (16.4).

В линейном приближении вместо (16) следует брать простое линейное соотношение

$$B_1 = \tilde{G}_{1,2}(h_2 + \mathscr{E}_2). \tag{20.17}$$

Усредняя (17) и полагая $\langle \mathscr{E}_2 \rangle = 0$, находим

$$A_1 = \tilde{G}_{1,2} h_2. \tag{20.18}$$

Если сравнить (18) с равенством (16.4), взятым в линейном приближении, то получим равенство

$$\tilde{G}_{1,2} = G_{1,2}, \tag{20.19}$$

справедливое в рамках линейного приближения.

Разрешая (17) относительно $\mathscr{E}_2$, при учете (19) будем иметь

$$\mathscr{E}_1 = -h_1 + Q_{1,2} B_2. \tag{20.20}$$

Здесь согласно первому равенству (4) матрица $Q_{1,2}$ обратна $G_{1,2}$. Обозначим через L_{12} коррелятор случайных сил:

$$L_{12} = \langle \mathscr{E}_1, \mathscr{E}_2 \rangle; \tag{20.21}$$

согласно (20) он равен

$$L_{12} = Q_{1,3} Q_{2,4} \langle B_3, B_4 \rangle.$$

Подставим в правую часть соотношение (17.6). Это дает

$$L_{12} = Q_{1,3} Q_{2,4}\, i\hbar \Gamma_4^- (G_{3,4} - G_{4,3}) = i\hbar \Gamma_2^- Q_{1,3} Q_{2,4} (G_{3,4} - G_{4,3}). \tag{20.22}$$

Но $Q_{1,3} G_{3,4}$ (а также $Q_{2,4} G_{4,3}$) есть единичная матрица (тождественный оператор), поскольку $Q_{1,2}$ и $G_{1,2}$ взаимно обратны. Поэтому (22) принимает вид

$$L_{12} = -i\hbar \Gamma_2^- (Q_{1,2} - Q_{2,1}). \tag{20.23}$$

Это и есть искомое линейное ФДС третьего рода. Учитывая формулу (7) и (17.63), его можно записать также в форме

$$L_{12} = kT \Theta_2^- (Z_{1,2} + Z_{2,1}) \tag{20.24}$$

или в симметризованном виде

$$L_{12}^{\mathrm{sym}} \equiv (L_{12} + L_{21})/2 = kT \Theta_2 (Z_{1,2} + Z_{2,1}).$$

В неквантовом пределе $\hbar \to 0$ оператор Θ^- обращается в единицу и из (24) вытекает формула $L_{12} = kT(Z_{1,2} + Z_{2,1})$ или, если учесть (15), $L_{12} = kT(Z_{1,2} + Z_{1,2}^{\text{в}})$. В спектральном представлении эта формула имеет вид

$$\beta L_{\alpha\gamma}(\omega_1, \omega_2) = Z_{\alpha,\gamma}(\omega_1, \omega_2) + \varepsilon_\alpha \varepsilon_\gamma Z_{\alpha,\gamma}^{*}(\omega_1, \omega_2). \tag{20.25}$$

Когда все параметры B_α имеют одинаковую временную четность, т. е. когда $\varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta = 1$, соотношение (25) можно записать так:

$$L_{\alpha\beta}(\omega_1, \omega_2) = 2kT \operatorname{Re} Z_{\alpha,\beta}(\omega_1, \omega_2). \tag{20.26}$$

Последняя формула получена Найквистом в 1928 г. [38]. Это был первый общий результат линейной неравновесной термодинамики.

Учитывая формулу

$$Z_{\alpha,\,\beta}(\omega_1,\ \omega_2) = Z'_{\alpha,\,\beta}(-\omega_1)\,\delta(\omega_1 + \omega_2),$$

аналогичную (16.24), и вводя равенством

$$L_{\alpha\beta}(\omega_1,\ \omega_2) = S^{(\mathscr{E})}_{\alpha\beta}(\omega_1)\,\delta(\omega_1 + \omega_2)$$

спектральную плотность $S^{(\mathscr{E})}_{\alpha\beta}(\omega)$ флуктуаций силы $\mathscr{E}_\alpha(t)$, формулу Найквиста (26) можно записать также в эквивалентной форме

$$S^{(\mathscr{E})}_{\alpha\beta}(\omega) = 2kT\,\mathrm{Re}\,Z'_{\alpha,\,\beta}(\omega). \tag{20.27}$$

Если вернуться к квантовому варианту, то вместо (27) будет справедлива формула

$$S^{(\mathscr{E})}_{\alpha\beta}(\omega) = 2kT\Theta(i\omega)\,\mathrm{Re}\,Z'_{\alpha,\,\beta}(\omega) = \hbar\omega\,\mathrm{cth}(\hbar\omega/2kT)\,\mathrm{Re}\,Z'_{\alpha,\,\beta}(\omega),$$

причем $S^{(\mathscr{E})}_{\alpha\beta}(\omega)$ определена равенством

$$^1/_2\,[L_{\alpha\beta}(\omega_1,\ \omega_2) + L_{\beta\alpha}(\omega_2,\ \omega_1)] = S^{(\mathscr{E})}_{\alpha\beta}(\omega_1)\,\delta(\omega_1 + \omega_2).$$

4. Корреляторы случайных сил в нелинейном случае. Их связь с функциями $G\ldots$. В нелинейном случае, кроме (16.4), имеют место равенства

$$\begin{aligned}
\langle \widehat{B}_1,\ \widehat{B}_2\rangle &= G_{12} + G_{12,\,3}h_3 + {}^1/_2 G_{12,\,34}h_3h_4 + \cdots,\\
\langle \widehat{B}_1,\ \widehat{B}_2,\ \widehat{B}_3\rangle &= G_{123} + G_{123,\,4}h_4 + \cdots,\\
\langle \widehat{B}_1,\ \widehat{B}_2,\ \widehat{B}_3,\ \widehat{B}_4\rangle &= G_{1234} + \cdots
\end{aligned} \tag{20.28}$$

Входящие сюда функции G_{12}, G_{123}, $G_{12,\,3}$ и другие связаны с адмитансами $G_{1,\,2}$, $G_{1,\,23}$, ... флуктуационно-диссипационными соотношениями второго рода.

Введем корреляторы случайных сил $\mathscr{E}_1$ и по аналогии с (16.4) и (28) представим их в форме разложения по неслучайным внешним силам:

$$\begin{aligned}
\langle \widehat{\mathscr{E}}_1\rangle &= L_1 + L_{1,\,2}h_2 + {}^1/_2 L_{1,\,23}h_2h_3 + {}^1/_6 L_{1,\,234}h_2h_3h_4 + \cdots,\\
\langle \widehat{\mathscr{E}}_1,\ \widehat{\mathscr{E}}_2\rangle &= L_{12} + L_{12,\,3}h_3 + {}^1/_2 L_{12,\,34}h_3h_4 + \cdots,\\
\langle \widehat{\mathscr{E}}_1,\ \widehat{\mathscr{E}}_2\ \widehat{\mathscr{E}}_3\rangle &= L_{123} + L_{123,\,4}h_4 + \cdots,\\
\langle \widehat{\mathscr{E}}_1,\ \widehat{\mathscr{E}}_2,\ \widehat{\mathscr{E}}_3,\ \widehat{\mathscr{E}}_4\rangle &= L_{1234} + \cdots
\end{aligned} \tag{20.29}$$

Определяемые этими равенствами функции $L\ldots$ можно связать с функциями $G\ldots$. Для этого разрешим равенство (16) относительно $\mathscr{E}_1$. Будем иметь

$$\mathscr{E}_1 = -h_1 + \widetilde{Q}_{1,\,2}B_2 + {}^1/_2\widetilde{Q}_{1,\,23}B_2B_3 + {}^1/_6\widetilde{Q}_{1,234}B_2B_3B_4 + \cdots \tag{20.30}$$

Входящие сюда импедансы $\widetilde{Q}_{1,\,2\,\ldots\,m}$ связаны с адмитансами $\widetilde{G}_{1,\,2\,\ldots\,m}$ теми же самыми формулами типа (4), какими импедансы $Q_{1,\,2\ldots\,m}$ связаны с исходными адмитансами $G_{1,\,2\ldots\,m}$.

Усредняя равенства (30) при учете (16.4), (28) и (29), будем иметь

$$L_1 + h_1 + L_{1,\,2}h_2 + {}^1/_2 L_{1,\,23}h_2h_3 + \cdots =$$
$$= \widetilde{Q}_{1,\,2}\,(G_{2,\,3}h_3 + {}^1/_2 G_{2,\,34}h_3h_4 + \cdots) +$$
$$+ {}^1/_2 \widetilde{Q}_{1,\,23}\,(G_{2,\,4}h_4G_{3,\,5}h_5 + G_{23} + G_{23,\,4}h_4 + {}^1/_2 G_{23,\,45}h_4h_5 + \cdots) +$$
$$+ {}^1/_6 \widetilde{Q}_{1,\,234}\,(G_{234} + G_{234,\,5}h_5 + \cdots) + \cdots$$

Выделяя члены, имеющие различные порядки по h, отсюда получаем

$$\begin{gathered} L_1 = {}^1/_2 \widetilde{Q}_{1,\,23}G_{23} + {}^1/_6 \widetilde{Q}_{1,\,234}G_{234} + \cdots, \\ h_1 + L_{1,\,2}h_2 = \widetilde{Q}_{1,\,2}G_{2,\,3}h_3 + {}^1/_2 \widetilde{Q}_{1,\,23}G_{23,\,4}h_4 + \\ + {}^1/_6 \widetilde{Q}_{1,\,234}G_{234,\,5}h_5 + \cdots, \\ L_{1,45} = \widetilde{Q}_{1,\,2}G_{2,\,45} + \widetilde{Q}_{1,\,23}G_{2,\,4}G_{3,\,5} + {}^1/_2 \widetilde{Q}_{1,\,23}G_{23,\,45} + \cdots \end{gathered} \tag{20.31}$$

Первое из этих равенств следует использовать для определения L_1, второе — для определения $\tilde{Q}_{1,\,2}$, третье — для определения $\tilde{Q}_{1,\,23}$ и т. п. При этом также нужно учитывать равенства, приводимые в дальнейшем. Определение $\tilde{Q}_{1,\,2}$, $\tilde{Q}_{1,\,23}$ следует производить последовательными приближениями, начиная со следующих значений нулевого приближения:

$$\widetilde{Q}_{1,\,2} = Q_{1,\,2}, \quad \widetilde{Q}_{1,\,23} = Q_{1,\,23}, \quad \widetilde{Q}_{1,\,234} = Q_{1,\,234}. \tag{20.32}$$

Теперь используем (30) для отыскания коррелятора $\langle \mathscr{E}_1, \mathscr{E}_2 \rangle$. Имеем

$$\begin{gathered} \langle \widehat{\mathscr{E}}_1, \widehat{\mathscr{E}}_2 \rangle = \widetilde{Q}_{1,\,3}\widetilde{Q}_{2,\,4}\,\langle \widehat{B}_3, \widehat{B}_4 \rangle + {}^1/_2 \widetilde{Q}_{1,\,3}\widetilde{Q}_{2,\,45}\,\langle B_3, B_4B_5 \rangle + \\ + {}^1/_2 \widetilde{Q}_{1,\,34}\widetilde{Q}_{2,\,5}\,\langle B_3B_4, B_5 \rangle + \cdots \end{gathered} \tag{20.33}$$

(причем $\langle \widehat{B}_3. \widehat{B}_4\widehat{B}_5 \rangle = \langle \widehat{B}_3, \widehat{B}_4 \rangle \langle \widehat{B}_5 \rangle + \langle \widehat{B}_3, \widehat{B}_5 \rangle \langle \widehat{B}_4 \rangle + \ldots$). Здесь точки обозначают прочие члены, которые дают относительно малый вклад порядка $(kT)^2$ и выше (при подобных оценках полагаем, что $\hbar\omega \sim kT$). Используя (16.4) и (28), отсюда получаем

$$\begin{gathered} \langle \widehat{\mathscr{E}}_1, \widehat{\mathscr{E}}_2 \rangle = \widetilde{Q}_{1,\,3}\widetilde{Q}_{2,\,4}\,(G_{34} + G_{34,\,5}h_5 + \cdots) + \\ + {}^1/_2 \widetilde{Q}_{1,\,3}\widetilde{Q}_{2,\,45}\,(G_{34}G_{5,\,6} + G_{35}G_{4,\,6})\,h_6 + \\ + {}^1/_2 \widetilde{Q}_{1,\,34}\widetilde{Q}_{2,\,5}\,(G_{35}G_{4,\,6} + G_{45}G_{3,\,6})\,h_6 + \cdots \end{gathered} \tag{20.34}$$

Сравнивая (34) с (29), в приближении (32) будем иметь

$$\begin{gathered} L_{12} = Q_{1,\,3}Q_{2,\,4}G_{34}, \\ L_{12,\,6} = Q_{1,\,3}Q_{2,\,4}G_{34,\,6} + Q_{1,\,3}Q_{2,\,45}G_{34}G_{5,\,6} + Q_{1,\,34}Q_{2,\,5}G_{35}G_{4,\,6} \end{gathered} \tag{20.35}$$

(использована симметрия $Q_{2,\,45} = Q_{2,\,54}$).

Теперь перейдем к тройному коррелятору $\langle \mathscr{E}_1, \mathscr{E}_2, \mathscr{E}_3 \rangle$. При его вычислении будем учитывать члены порядка $(kT)^2$ и отбрасывать члены более высокого порядка. Кроме того, можно положить $h\,(t) \equiv 0$. Применяя правила вычисления коррелятора, указанные в п. 1.2, получаем

$$\langle \widehat{\mathscr{E}}_1, \widehat{\mathscr{E}}_2, \widehat{\mathscr{E}}_3 \rangle = \widetilde{Q}_{1,\,4}\widetilde{Q}_{2,\,5}\widetilde{Q}_{3,\,6}\langle \widehat{B}_4, \widehat{B}_5, \widehat{B}_6 \rangle +$$

$$+ {}^1/_2\widetilde{Q}_{1,\,47}\widetilde{Q}_{2,\,5}\widetilde{Q}_{3,6}\left(\langle \widehat{B}_4, \widehat{B}_5 \rangle \langle \widehat{B}_7, \widehat{B}_6 \rangle + \langle \widehat{B}_7, \widehat{B}_{5,} \rangle \langle \widehat{B}_4, \widehat{B}_6 \rangle\right) +$$

$$+ \widetilde{Q}_{1,\,4}\widetilde{Q}_{2,\,57}\widetilde{Q}_{3,\,6}\langle \widehat{B}_4, \widehat{B}_5 \rangle \langle \widehat{B}_7, \widehat{B}_6 \rangle + \widetilde{Q}_{1,\,4}\widetilde{Q}_{2,\,5}\widetilde{Q}_{3,\,67}\langle \widehat{B}_4, \widehat{B}_6 \rangle \langle \widehat{B}_5, \widehat{B}_7 \rangle + \cdots$$

Учитывая (28) и (29), в приближении (32) отсюда получаем

$$L_{123} = Q_{1,\,4}Q_{2,\,5}Q_{3,\,6}G_{456} + Q_{1,\,47}Q_{2,\,5}Q_{3,\,6}G_{45}G_{76} +$$

$$+ Q_{1,\,4}Q_{2,\,57}Q_{3,\,6}G_{45}G_{76} + Q_{1,\,4}Q_{2,\,5}Q_{3,\,67}G_{46}G_{57}. \qquad (20.36)$$

Относительная погрешность последнего выражения такая же, как и равенства (35). Она равна kT.

5. Формулы для $L_{12,\,3}$, L_{123}. Входящие в (35) и (36) функции G_{34}, $G_{34,\,5}$, G_{456} выражаются через адмитансы при помощи найденных ранее формул (17.6), (17.44), (17.59). Подставляя (17.6) и (17.59) во вторую формулу (35), будем иметь

$$L_{12,\,6} = i\hbar\,\{Q_{1,\,3}Q_{2,\,4}\,[\Gamma_4^- Q_{3,\,46} + \Gamma_3^+ G_{4,\,36} - (\Gamma_3 + \Gamma_4)\,G^{\text{в}}_{6,\,34}] -$$

$$- Q_{1,3}\,\Gamma_3^+\,(G_{3,\,4} - G_{4,\,3})\,Q_{2,\,45}G_{5,\,6} + Q_{2,5}\,\Gamma_5^-\,(G_{3,\,5} - G_{5,\,3})\,Q_{1,\,34}G_{4,\,6}\}.$$

Если использовать ту же самую сокращенную запись, что и в (8), то последнее равенство примет вид

$$L_{12,\,3} = i\hbar\,\{Q_1Q_2\,[\Gamma_2^- G_{1,\,23} + \Gamma_1^+ G_{2,\,13} - (\Gamma_1 + \Gamma_2)\,G^{\text{в}}_{3,\,21}] -$$

$$- \Gamma_1^+ Q_1\left(G_1 - G_1^{\text{т}}\right)Q_{2,\,13}G_3 + \Gamma_2^- Q_2\left(G_2^{\text{т}} - G_2\right)Q_{1,\,23}G_3\}. \qquad (20.37)$$

Учтем теперь, что согласно (4) и (8)

$$QG = 1, \quad G_{1,\,23} = -G_1G_2^{\text{т}}G_3^{\text{т}}Q_{1,\,23}. \qquad (20.38)$$

Произведя операцию временного сопряжения, в силу равенства $G^{\text{в}} = G^{\text{т}}$, эквивалентного (17.31), имеем

$$G^{\text{в}}_{1,\,23} = -\,[G_1G_2^{\text{т}}G_3^{\text{т}}Q_{1,\,23}]^{\text{в}} = -G_1^{\text{в}}\,(G_2^{\text{в}})^{\text{т}}\,(G_3^{\text{в}})^{\text{т}}\,Q^{\text{в}}_{1,\,23} =$$

$$= G_1^{\text{т}}G_2G_3Q^{\text{в}}_{1,\,23}. \qquad (20.39)$$

Используя (38) и (39), из (37) будем иметь

$$L_{12,\,3} = i\hbar\,\{-\Gamma_2^- Q_2G_2^{\text{т}}Q_{1,\,23} - \Gamma_1^+ Q_1G_1^{\text{т}}Q_{2,\,13} + (\Gamma_1 + \Gamma_2)\,Q^{\text{в}}_{3,\,21} -$$

$$- \Gamma_1^+\left(1 - Q_1G_1^{\text{т}}\right)Q_{2,\,13} + \Gamma_2^-\left(Q_2G_2^{\text{т}} - 1\right)Q_{1,\,23}\}\,G_3.$$

После сокращений отсюда получаем

$$L_{12,\,3} = -i\hbar\,\{\Gamma_2^- Q_{1,\,23} + \Gamma_1^+ Q_{2,\,13} - (\Gamma_1 + \Gamma_2)\,Q^{\text{в}}_{3,\,21}\}\,G_3. \qquad (20.40)$$

Перейдем теперь к формуле (36). Подставляя в нее (17.6) и (17.44), найдем

$$\begin{aligned} L_{123} = -\hbar^2 \{ Q_1 Q_2 Q_3 [\Gamma_2^- \Gamma_3^- (G_{1,\,23} + G^{\text{в}}_{1,\,23}) + \Gamma_1^+ \Gamma_3^- (G_{2,\,13} + G^{\text{в}}_{2,\,13}) + \\ + \Gamma_1^+ \Gamma_2^+ (G_{3,\,12} + G^{\text{в}}_{3,\,12})] + \Gamma_2^- \Gamma_3^- Q_2 (G_2^{\text{т}} - G_2) Q_3 (G_3^{\text{т}} - G_3) Q_{1,\,23} + \\ + \Gamma_1^+ \Gamma_3^- Q_1 (G_1^{\text{т}} - G_1) Q_3 (G_3^{\text{т}} - G_3) Q_{2,\,13} + \\ + \Gamma_1^+ \Gamma_2^+ Q_1 (G_1^{\text{т}} - G_1) Q_2 (G_2^{\text{т}} - G_2) Q_{3,\,12} \} \end{aligned}$$

Выразим здесь $G_{1,23}$ через $Q_{1,\,23}$, учитывая (38) и (39). После сокращений будем иметь

$$\begin{aligned} L_{123} = -\hbar^2 \{ -\Gamma_2^- \Gamma_3^- X_1 Q^{\text{в}}_{1,\,23} - \Gamma_1^+ \Gamma_3^- X_2 Q^{\text{в}}_{2,\,13} - \Gamma_1^+ \Gamma_2^+ X_3 Q^{\text{в}}_{3,\,12} + \\ + \Gamma_2^- \Gamma_3^- (1 - X_2 - X_3) Q_{1,\,23} + \Gamma_1^+ \Gamma_3^- (1 - X_1 - X_3) Q_{2,\,13} + \\ + \Gamma_1^+ \Gamma_2^+ (1 - X_1 - X_2) Q_{3,\,12} \}, \end{aligned} \tag{20.41}$$

где обозначено

$$X = QG^{\text{т}}, \text{ т. е. } \quad X_{12} = Q_{13} G_{23}. \tag{20.42}$$

Входящая в (41) матрица (42) является несколько странной. Она не входила в соотношения, полученные в § 17. Ввиду присутствия этой матрицы можно сделать вывод, что равенство (41) нельзя считать окончательным флуктуационно-диссипационным соотношением.

6. Стохастическое представление случайных сил и функции $Q\ldots$. В линейно-квадратичном приближении следует взять такое стохастическое представление случайных сил

$$\mathscr{E}_1 = M_1 + \sum_{\sigma} [S_{12}^{(\sigma)} \xi_2^{(\sigma)} + S_{123}^{(\sigma)} \xi_2^{(\sigma)} B_3], \tag{20.43}$$

где M_1 не зависит от времени t_1; $\xi_1^{(\sigma)}$ есть статистически не зависимые друг от друга случайные функции (операторные в квантовом случае) с нулевым средним значением и корреляторами

$$\begin{gathered} \langle \xi_1^{(\sigma)},\ \xi_2^{(\sigma)} \rangle = R_{12}^{(\sigma)}, \quad \langle \xi_1^{(\sigma)},\ \xi_2^{(\sigma)},\ \xi_3^{(\sigma)} \rangle = R_{123}^{(\sigma)}, \\ \langle \xi_1^{(\sigma)},\ \xi_2^{(\sigma)},\ \xi_3^{(\sigma)},\ \xi_4^{(\sigma)} \rangle = R_{1234}^{(\sigma)}, \ldots \end{gathered} \tag{20.44}$$

Все перекрестные корреляторы вследствие независимости полагаются равными нулю. В (43) $S_{12}^{(\sigma)}$, $S_{123}^{(\sigma)}$ — некоторые функции.

Выражение (43) следует рассматривать в комбинации с равенством (16). Поэтому между B_3 и $\xi_2^{(\sigma)}$ устанавливаются корреляции. Если, однако, рассматривать равенство (43) как самостоятельное до того, как оно подставлено в (16), то функции B_3 в (43) можно рассматривать как независимые переменные. Зафиксировав их, введем функции $Q\ldots$ равенствами

$$\begin{gathered} \langle \widehat{\mathscr{E}}_1 \rangle_B = Q_1, \quad \langle \widehat{\mathscr{E}}_1,\ \widehat{\mathscr{E}}_2 \rangle_B = Q_{12} + Q_{12,\,3} B_3 + {}^1\!/_2 Q_{12,\,34} B_3 B_4 + \cdots, \\ \langle \widehat{\mathscr{E}}_1,\ \widehat{\mathscr{E}}_2,\ \widehat{\mathscr{E}}_3 \rangle_B = Q_{123} + Q_{123,\,4} B_4 + \cdots, \\ \langle \widehat{\mathscr{E}}_1,\ \widehat{\mathscr{E}}_2,\ \widehat{\mathscr{E}}_3,\ \widehat{\mathscr{E}}_4 \rangle_B = Q_{1234} + \cdots \end{gathered} \tag{20.45}$$

Четырехиндексные функции здесь добавлены для полноты. Чтобы их рассчитать, нужно взять более сложное выражение, нежели (43). Нижний индекс B в (45) указывает, что функция B_1 берется как независимый аргумент и является фиксированной. Этим равенства (45) отличаются от равенств (29), где B_1 связаны с $\mathscr{E}_1$, а следовательно, и с $\xi^{(\sigma)}$ формулой (16) или (30).

Стохастическое выражение (43), как и аналогичное выражение для более высоких нелинейностей, является линейным относительно случайных функций $\xi_1^{(\sigma)}$, имеющих нулевое среднее значение. Поэтому $\langle\mathscr{E}_1\rangle_B$ от B не зависит, и во всех приближениях будем иметь

$$Q_1 = M_1. \tag{20.46}$$

Используя (43), а также (44), нетрудно найти входящие в (45) двухиндексную и трехиндексную функции:

$$\begin{gathered} Q_{12} = \sum_\sigma S_{13}^{(\sigma)} S_{24}^{(\sigma)} R_{34}^{(\sigma)} \equiv \sum_\sigma S_1^{(\sigma)} S_2^{(\sigma)} R_{12}^{(\sigma)}, \\ Q_{12,\,3} = \sum_\sigma \left[S_{143}^{(\sigma)} S_2^{(\sigma)} R_{42}^{(\sigma)} + S_1^{(\sigma)} S_{243}^{(\sigma)} R_{14}^{(\sigma)}\right], \\ Q_{123} = \sum_\sigma S_1^{(\sigma)} S_2^{(\sigma)} S_3^{(\sigma)} R_{123}^{(\sigma)}. \end{gathered} \tag{20.47}$$

Четырехиндексные функции $Q\ldots$ будут рассмотрены в дальнейшем (§ 21). Данное здесь определение функций $G\ldots$ до известной степени аналогично определению (15.68), (15.69) функций $\Phi\ldots$ в § 15.

7. Квадратичные ФДС третьего рода. Найдем теперь корреляторы (29) и функции $L\ldots$, комбинируя (43) и (16). Подставляя равенство (16), взятое в приближении (32), в (43), будем иметь

$$\begin{aligned} \mathscr{E}_1 = M_1 + \sum_\sigma \Big[& S_1^{(\sigma)}\xi_1^{(\sigma)} + S_{123}^{(\sigma)}\xi_2^{(\sigma)} G_{3,\,4}(h_4 + \mathscr{E}_4) + \\ & + {}^1/_2 S_{123}^{(\sigma)}\xi_2^{(\sigma)} G_{3,\,45}(h_4 + \mathscr{E}_4)(h_5 + \mathscr{E}_5) + \cdots \Big] \end{aligned} \tag{20.48}$$

В правую часть в качестве $\mathscr{E}_l$ следует подставить равенство типа (48). Таким образом итерациями $\mathscr{E}_1$ можно с любой точностью выразить через $\xi_1^{(\sigma)}$ и h_1. Затем можно находить корреляторы (29), используя (44). Чтобы найти $\langle\mathscr{E}_1, \mathscr{E}_2\rangle$ в первом неисчезающем приближении, т. е. с погрешностью $(kT)^2$, достаточно взять выражение

$$\mathscr{E}_1 = M_1 + \sum_\sigma \left[S_1^{(\sigma)}\xi_1^{(\sigma)} + S_{123}^{(\sigma)}\xi_2^{(\sigma)} G_{3,\,4} h_4\right].$$

Вычисляя коррелятор по обычным правилам и учитывая (44), получаем

$$\langle\mathscr{E}_1, \mathscr{E}_2\rangle = \sum_\sigma \left[S_1^{(\sigma)} S_2^{(\sigma)} R_{12}^{(\sigma)} + \left(S_{143}^{(\sigma)} S_2^{(\sigma)} R_{42}^{(\sigma)} + S_1^{(\sigma)} S_{243}^{(\sigma)} R_{14}^{(\sigma)}\right) G_3 h_3\right].$$

Учитывая (47), это равенство можно записать так:

$$\langle\mathscr{E}_1, \mathscr{E}_2\rangle = Q_{12} + Q_{12,\,3} G_3 h_3.$$

Согласно (29) отсюда имеем

$$L_{12} = Q_{12}, \quad L_{12,\,3} = Q_{12,\,3} G_3. \tag{20.49}$$

Вследствие (23) и (40) эти равенства дают

$$\begin{aligned} &Q_{12} = -i\hbar\Gamma_2^- (Q_{1,\,2} - Q_{2,\,1}), \\ &Q_{12,\,3} = -i\hbar\left[\Gamma_2^- Q_{1,\,23} + \Gamma_1^+ Q_{2,\,13} - (\Gamma_1 + \Gamma_2)\, Q^{\text{в}}_{3,\,21}\right]. \end{aligned} \tag{20.50}$$

Первое из этих равенств есть эквивалентная запись линейного ФДС, а второе — одно из двух квадратичных ФДС третьего рода.

Чтобы получить второе квадратичное ФДС, найдем при $h_1 \equiv 0$ тройной коррелятор $\langle \mathscr{E}_1, \mathscr{E}_2, \mathscr{E}_3 \rangle = L_{123}$ с помощью (48). При этом нужно учитывать члены порядка $(kT)^2$ и отбрасывать члены более высокого порядка. В качестве равенства, выражающего $\mathscr{E}_1$ через $\xi^{(\sigma)}$, достаточно взять равенство

$$\mathscr{E}_1 = M_1 + \sum_\sigma S_1^{(\sigma)} \xi_1^{(\sigma)} + \sum_{\sigma,\,\tau} S_{123}^{(\sigma)} \xi_2^{(\sigma)} G_{3,\,4} S_4^{(\tau)} \xi_4^{(\tau)}. \tag{20.51}$$

Учитывая (51) и (44), получаем

$$\begin{aligned} L_{123} = \sum_\sigma S_1^{(\sigma)} S_2^{(\sigma)} S_3^{(\sigma)} R_{123}^{(\sigma)} + \sum_{\sigma,\,\tau} [&S_{145}^{(\sigma)} P_{23} S_2^{(\sigma)} R_{42}^{(\sigma)} G_5 S_5^{(\tau)} S_3^{(\tau)} R_{53}^{(\tau)} + \\ &+ S_{245}^{(\sigma)} (S_1^{(\sigma)} R_{14}^{(\sigma)} G_5 S_5^{(\tau)} S_3^{(\tau)} R_{53}^{(\tau)} + S_3^{(\sigma)} R_{43}^{(\sigma)} G_5 S_5^{(\tau)} S_1^{(\tau)} R_{15}^{(\tau)}) + \\ &+ S_{345}^{(\sigma)} P_{12} S_1^{(\sigma)} R_{14}^{(\sigma)} G_5 S_5^{(\tau)} S_2^{(\tau)} R_{25}^{(\tau)}]. \end{aligned}$$

Используя (47), а также вводя обозначения

$$Q^-_{12,\,3} = \sum_\sigma S_{143}^{(\sigma)} S_2^{(\sigma)} R_{42}^{(\sigma)}, \quad Q^+_{12.\,3} = \sum_\sigma S_{143}^{(\sigma)} S_2^{(\sigma)} R_{24}^{(\sigma)}, \tag{20.52}$$

так что $Q_{12,\,3} = Q^-_{12,\,3} + Q^+_{21,\,3}$, это равенство можно привести к виду

$$L_{123} = Q_{123} + Q_{12,\,5} G_5 Q_{53} + Q^-_{13,\,5} G_5 Q_{52} + Q^+_{31,\,5} G_5 Q_{25} + Q_{23,\,5} G_5 Q_{15}. \tag{20.53}$$

Вследствие первого равенства (50) при использовании (42) имеем

$$\begin{aligned} G_5 Q_{53} &= -i\hbar\Gamma_3^- G_5 (Q_{5,\,3} - Q_{3,\,5}) = -i\hbar\Gamma_3^- (\delta_{53} - X_{35}), \\ G_5 Q_{15} &= -i\hbar\Gamma_5^- G_5 (Q_{1,\,5} - Q_{5,\,1}) = -i\hbar\Gamma_5^- (X_{15} - \delta_{51}) = \\ &= i\hbar\Gamma_1^+ (X_{15} - \delta_{51}), \end{aligned}$$

и поэтому

$$\begin{aligned} &Q_{1,\,25} G_5 Q_{53} = -i\hbar\Gamma_3^- Q_{1,\,23} (1 - X_3^{\text{т}}) = i\hbar\Gamma_3^- (X_3 - 1)\, Q_{1,\,23}, \\ &Q_{23,\,5} G_5 Q_{15} = i\hbar\Gamma_1^+ (X_1 - 1)\, Q_{23,\,1}. \end{aligned} \tag{20.54}$$

Учитывая (54) и подставляя (50), из (53) находим

$$\begin{aligned} L_{123} = Q_{123} + \hbar^2 \{&\Gamma_3^- (X_3 - 1) [\Gamma_2^- Q_{1,\,23} + \Gamma_1^+ Q_{2,\,13} - (\Gamma_1^+ + \Gamma_2^-)\, Q^{\text{в}}_{3,\,21}] + \\ &+ \Gamma_1^+ (X_1 - 1) [\Gamma_3^- Q_{2,\,31} + \Gamma_2^+ Q_{3,\,21} - (\Gamma_2^+ + \Gamma_3^-)\, Q^{\text{в}}_{1,\,23}]\} + \\ &+ i\hbar (X_2 - 1) [\Gamma_2^- Q^-_{13,\,2} + \Gamma_2^+ Q^+_{31,\,2}] \end{aligned}$$

Вместо $(\Gamma_1^+ + \Gamma_2^-)\, \Gamma_3^- Q^{\text{в}}_{3,\,21}$ можно подставить выражение $-\Gamma_1^+ \Gamma_2^+ Q^{\text{в}}_{3,\,21}$, равное первому в силу (16.73), а вместо $\Gamma_1^+ (\Gamma_2^+ + \Gamma_3^-)\, Q^{\text{в}}_{1,\,23}$ подставить $-\Gamma_2^- \Gamma_3^- Q^{\text{в}}_{1,\,23}$. Приравняем полученное выражение выражению, стоящему в правой части (41), где вместо $\Gamma_1^+\Gamma_3^- Q^{\text{в}}_{2,\,13}$ взято $-(\Gamma_1^+\Gamma_2^+ + \Gamma_2^-\Gamma_3^-)\,Q^{\text{в}}_{2,\,13}$. При этом члены с X_3 и X_1 сократятся. Члены со «странным» оператором X_2 выпадут из найденного равенства тогда и только тогда, когда справедлива формула

$$-i\hbar[\Gamma_2^-\Gamma_3^- Q_{1,\,23} + \Gamma_1^+\Gamma_2^+ Q_{3,\,12} - (\Gamma_1^+\Gamma_2^+ + \Gamma_2^-\Gamma_3^-)\,Q^{\text{в}}_{2,\,13}] = \\ = \Gamma_2^- Q^-_{13,\,2} + \Gamma_2^+ Q^+_{31,\,2}. \qquad (20.55)$$

Но поскольку в силу (50) имеем

$$-i\hbar\,[\Gamma_3^- Q_{1,\,23} + \Gamma_1^+ Q_{3,\,12} - (\Gamma_1^+ + \Gamma_2^-)\,Q^{\text{в}}_{2,\,13}] = Q^-_{13,\,2} + Q^+_{31,\,2} \equiv Q_{13,\,2}, \qquad (20.56)$$

то равенство (55) в квантовом случае эквивалентно равенствам

$$Q^{\pm}_{13,\,2} = -i\hbar\Gamma_3^{\pm}\,(Q_{1,\,32} - Q^{\text{в}}_{2,\,13}), \qquad (20.57)$$

которые аналогичны (19.50). В неквантовом случае равенство (55) не отличается от (56), так что члены с X_2 заведомо выпадают.

Если справедливо (55), еще раз используя (16.73) и производя сокращения, будем иметь

$$Q_{123} = \hbar^2\,[\Gamma_2^-\Gamma_3^-\,(Q_{1,\,23} + Q^{\text{в}}_{1,\,23}) + \Gamma_1^+\Gamma_3^-\,(Q_{2,\,13} + Q^{\text{в}}_{2,\,13}) + \\ + \Gamma_1^+\Gamma_2^+\,(Q_{3,\,12} + Q^{\text{в}}_{3,\,12})]. \qquad (20.58)$$

Это и есть второе квадратичное ФДС. Мы видим, что полученные соотношения (50), (58) имеют такую же структуру, что и соотношения второго рода (17.6), (17.44), (17.59), но в них в правую часть вместо адмитансов входят импедансы. Функция (58), как видим, инвариантна относительно временного сопряжения подобно коррелятору G_{123}.

8. Определение L_1 и Q_1. К квадратичным соотношениям относится также формула, выражающая Q_1 через импедансы или адмитансы. Выведем ее. Для этого воспользуемся первым равенством (31) в приближении (32). Учитывая член порядка kT и отбрасывая члены более высокого порядка, будем иметь

$$L_1 = {}^1/_2 Q_{1,23} G_{23} \qquad (20.59)$$

или, если подставить (17.6),

$$L_1 = {}^1/_2 i\hbar Q_{1,\,23}\Gamma_3^-\,(G_{2,\,3} - G_{3,\,2}). \qquad (20.60)$$

Используя симметрию $G_{1,\,23} = G_{1,\,32}$, а также (16.72), последнее равенство можно привести к виду

$$L_1 = {}^1/_2 i\hbar Q_{1,\,23}\,(\Gamma_2^- - \Gamma_3^-)\,G_{3,\,2} = {}^1/_2 i\hbar Q_{1,\,23}\,(\Gamma_2^- + \Gamma_2^+)\,G_{3,\,2}. \qquad (20.61)$$

С другой стороны, в силу первого равенства (29), взятого при $h = 0$, значение L_1 с той же точностью можно получить усреднением выражения (51). Это дает

$$L_1 = M_1 + \sum_{\sigma} S^{(\sigma)}_{123} S^{(\sigma)}_4 R^{(\sigma)}_{24} G_{3,\,4} = M_1 + \sum_{\sigma} S^{(\sigma)}_{143} S^{(\sigma)}_2 R^{(\sigma)}_{42} G_{3,\,2}.$$

Учитывая (52) и (57), отсюда получаем

$$L_1 = M_1 + Q^{-}_{12,\,3} G_{3,\,2} = M_1 - i\hbar \left[\Gamma^{-}_{2} \left(Q_{1,\,23} - Q^{\text{в}}_{3,\,12}\right)\right] G_{3,\,2}.$$

Перенося оператор Γ^{-}_{2} направо и пользуясь формулой $\Gamma^{-}(p)^{\text{т}} = \Gamma^{-}(-p) = -\Gamma^{+}(p)$, будем иметь

$$L_1 = M_1 + i\hbar \left(Q_{1,\,23} - Q^{\text{в}}_{3,\,12}\right) \Gamma^{+}_{2} G_{3,\,2}. \tag{20.62}$$

Если сопоставить (62) с (61), получим

$$Q_1 = M_1 = i\hbar \left(-{}^{1}/_{2} Q_{1,\,23} + Q^{\text{в}}_{3,\,12} \Gamma^{+}_{2}\right) G_{3,\,2}, \tag{20.63}$$

где учтено (46). Перейдем от $Q_{1,\,23}$, $G_{3,\,2}$ к модифицированным функциям $Z_{1,\,23}$, $Y_{3,\,2}$. Учитывая, что $Q_{1,\,23} = Z_{123} p_2 p_3$, $p_3 G_{3,\,2} = Y_{3,\,2}$ согласно (16.7), (6), из (63) получаем

$$Q_1 = -{}^{1}/_{2} i\hbar Z_{1,\,23} p_2 Y_{3,\,2} + kT Z^{\text{в}}_{3,\,12} \Theta^{+}_{2} p_1 G_{3,\,2}, \tag{20.64}$$

где $\Theta^{+}_{2} = i\hbar\beta p_2 \Gamma^{+}_{2}$. Перенося во втором члене в правой части (64) оператор $p_1 = \partial/\partial t_1$ налево по правилу (7), выпишем этот второй член более подробно:

$$kT Z^{\text{в}}_{3,\,12} \Theta^{+}_{2} p_1 G_{3,\,2} = -kT \frac{\partial}{\partial t_1} \int \varepsilon_{\alpha_1} \varepsilon_{\alpha_2} \varepsilon_{\alpha_3} Z_{\alpha_3,\,\alpha_2\alpha_1} (-t_3;\ -t_2,\ -t_1) \times$$
$$\times \left[\Theta^{+}_{2} G_{\alpha_3,\,\alpha_2} (t_3,\ t_2)\right] dt_2\, dt_3. \tag{20.65}$$

Если стоящий в (65) интеграл сходится, то, поскольку $Z_{3,\,12}$, $G_{3,\,2}$ зависят лишь от разности времени $t_3 - t_2$, $t_3 - t_1$, он является просто числом, которое к тому же в неквантовом случае равно нулю в силу закона причинности. Дифференцирование интеграла по t_1 дает нуль, и поэтому член (65) исчезает. Следовательно, (64) принимает вид

$$Q_1 = -{}^{1}/_{2} i\hbar Q_{1,\,23} G_{3,\,2} = -{}^{1}/_{2} i\hbar Z_{1,\,23} p_2 Y_{3,\,2}. \tag{20.66}$$

В неквантовом случае эта величина равна нулю:

$$Q_1 = M_1 = 0. \tag{20.67}$$

В квантовом случае она не равна нулю. Это объясняется тем, что при $M_1 = 0$ усреднение выражения (51) давало бы не действительную величину; M_1 делает из этого комплексного среднего действительную величину. Если бы вместо (43) мы взяли эрмитово выражение

$$\mathscr{E}_1 = M_1 + \sum_{\sigma} S^{(\sigma)}_{1} \xi^{(\sigma)}_{1} + {}^{1}/_{2} \sum_{\sigma} S^{(\sigma)}_{123} \left[\xi^{(\sigma)}_{2},\ B_3\right]_{+},$$

то $M_1 = Q_1$ равнялось бы нулю и в квантовом случае.

Для вывода соотношений, более точных, чем (50), (58), (66), приближение (32) является недостаточным. Чтобы вычислить значения $\tilde{Q}_{1,\,2\ldots}$ точнее, следует использовать равенство типа (48) (но более точное) для вычисления функций $L_{1,\,2}$, $L_{1,\,23}$, …, определяемых первым равенством (29), а затем использовать второе, третье и т. д. равенства из (31).

9. Другая форма записи ФДС третьего рода. Вместо равенств (45) можно взять эквивалентные равенства

$$\begin{aligned} &\langle\hat{\mathscr{E}}_1\rangle_J = Z_1, \\ &\langle\hat{\mathscr{E}}_1,\ \hat{\mathscr{E}}_2\rangle_J = Z_{12} + Z_{12,\,3}J_3 + {}^1/{}_2 Z_{12,\,34}J_3J_4 + \cdots, \\ &\langle\hat{\mathscr{E}}_1,\ \hat{\mathscr{E}}_2,\ \hat{\mathscr{E}}_3\rangle_J = Z_{123} + Z_{123,\,4}J_4 + \cdots, \\ &\langle\hat{\mathscr{E}}_1,\ \hat{\mathscr{E}}_2,\ \hat{\mathscr{E}}_3,\ \hat{\mathscr{E}}_4\rangle_J = Z_{1234} + \cdots \end{aligned} \tag{20.68}$$

Корреляторы в правых частях равенств вычисляются при фиксированных потоках $J_\alpha(\cdot)$. Поскольку $J_1 = \dot{B}_1$, фиксация потоков эквивалентна фиксации B_1. Равенства (68) определяют функции $Z\ldots$ Они просто связаны с функциями $Q\ldots$ Подставляя $J_1 = p_1B_1$ в (68) и сравнивая эти равенства с (45), будем иметь

$$\begin{aligned} &Z_1 = Q_1, \quad Z_{12} = Q_{12}, \quad Z_{123} = Q_{123}, \quad Z_{1234} = Q_{1234}, \\ &Z_{12,3} = Q_{12,3}\,p_3^{-1}, \quad Z_{123,\,4} = Q_{123,\,4}p_4^{-1}, \\ &Z_{12,34} = Q_{12,34}\,p_3^{-1}p_4^{-1}, \ldots \end{aligned} \tag{20.69}$$

Учитывая эти равенства, а также (6), (7), ФДС (50), (58), можно записать

$$\begin{aligned} &Z_{12} = kT\Theta_2^-\,(Z_{1,2} + Z_{2,1}), \\ &Z_{12,\,3} = kT\,[\Theta_2^-Z_{1,23} + \Theta_1^+Z_{2,13} - (p_1\Theta_2 + p_2\Theta_1)\,p_3^{-1}Z^{\text{в}}_{3,12}], \\ &Z_{123} = -(kT)^2\,[\Theta_2^-\Theta_3^-\,(Z_{1,23} + Z^{\text{в}}_{1,23}) + \\ &\qquad + \Theta_1^+\Theta_3^-\,(Z_{2,\,13} + Z^{\text{в}}_{2,13}) + \Theta_1^+\Theta_2^+\,(Z_{3,12} + Z^{\text{в}}_{3,12})]. \end{aligned} \tag{20.70}$$

Здесь, как и в п. 17.7, $\Theta^\pm = i\hbar\beta p\Gamma^\pm$, $\Theta = i\hbar\beta p\Gamma$. В неквантовом пределе $\Theta^\pm$, Θ переходят в единицу, и мы имеем неквантовые соотношения

$$\begin{aligned} &Z_{12} = kT\,(Z_{1,2} + Z_{2,1}), \\ &Z_{12,\,3} = kT\,[Z_{1,\,23} + Z_{2,13} + Z^{\text{в}}_{3,12}], \\ &Z_{123} = -(kT)^2\,P_{(123)}\,(Z_{1,23} + Z^{\text{в}}_{1,23}). \end{aligned} \tag{20.71}$$

Структура формул (70) такая же, что и ФДС второго рода (17.62), (17.65) и (17.66).

§ 21. Кубические ФДС третьего рода

1. Связь четырехиндексных функций *L*... с функциями *G*.... Перейдем к рассмотрению кубических соотношений третьего рода, т. е. соотношений, связывающих четырехиндексные функции $Q_{12,\,34}$, $Q_{123,\,4}$, Q_{1234}, определяемые равенствами (20.45), и импеданс $Q_{1,\,234}$. Для упрощения выкладок будем считать, что квадратичная нелинейность равна нулю, т. е. что

$$G_{1,23} = 0. \tag{21.1}$$

При этом вместо (16.4) и (20.28) имеем равенства

$$\langle \hat{B}_1 \rangle = G_{1,2} h_2 + {}^1/_6 G_{1,234} h_2 h_3 h_4,$$
$$\langle \hat{B}_1,\ \hat{B}_2 \rangle = G_{12} + {}^1/_2 G_{12,34} h_3 h_4, \tag{21.2}$$
$$\langle \hat{B}_1,\ \hat{B}_2,\ \hat{B}_3 \rangle = G_{123,4} h_4, \quad \langle B_1,\ B_2,\ B_3,\ B_4 \rangle = G_{1234}.$$

В самом деле, вследствие (17.44) и (17.59) из равенства (1) вытекает исчезновение функций $G_{12,3}$ и G_{123}.

Из (1) согласно (20.8) следуют также равенства

$$Q_{1,23} = 0, \quad Q_{1,234} = -Q_1 Q_2^{\mathrm{T}} Q_3^{\mathrm{T}} Q_4^{\mathrm{T}} G_{1,234}. \tag{21.3}$$

В приближении (20.32) в случае (1) равенство (20.30) будет иметь вид

$$\hat{\mathscr{E}}_1 = -h_1 + Q_{1,2} \hat{B}_2 + {}^1/_6 Q_{1,234} \hat{B}_2 \hat{B}_3 \hat{B}_4. \tag{21.4}$$

Сначала найдем, как функции L... выражаются через четырехиндексные функции G... Пользуясь равенством (4), найдем коррелятор $\langle \mathscr{E}_1,\ \mathscr{E}_2 \rangle$. По аналогии с (20.33), применяя правила, изложенные в § 1, будем иметь

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathscr{E}}_1,\ \hat{\mathscr{E}}_2 \rangle = {} & Q_1 Q_2 \langle \hat{B}_1,\ \hat{B}_2 \rangle + {}^1/_6 Q_1 Q_{2,567} \langle \hat{B}_1,\ \hat{B}_5 \hat{B}_6 \hat{B}_7 \rangle + \\ & + {}^1/_6 Q_2 Q_{1,567} \langle \hat{B}_5 \hat{B}_6 \hat{B}_7,\ \hat{B}_2 \rangle = \\ = {} & Q_1 Q_2 \langle \hat{B}_1,\ \hat{B}_2 \rangle + {}^1/_6 Q_1 Q_{2,567} \left(\langle \hat{B}_1,\ \hat{B}_5 \rangle \langle \hat{B}_6 \rangle \langle \hat{B}_7 \rangle + \right. \\ & \left. + \langle \hat{B}_1,\ \hat{B}_6 \rangle \langle \hat{B}_5 \rangle \langle \hat{B}_7 \rangle + \langle \hat{B}_1,\ \hat{B}_7 \rangle \langle \hat{B}_5 \rangle \langle \hat{B}_6 \rangle \right) + \\ & + {}^1/_6 Q_2 Q_{1,567} \left(\langle \hat{B}_5,\ \hat{B}_2 \rangle \langle \hat{B}_6 \rangle \langle \hat{B}_7 \rangle + \right. \\ & \left. + \langle \hat{B}_6,\ \hat{B}_2 \rangle \langle \hat{B}_5 \rangle \langle \hat{B}_7 \rangle + \langle \hat{B}_7,\ \hat{B}_2 \rangle \langle \hat{B}_5 \rangle \langle \hat{B}_6 \rangle \right). \end{aligned} \tag{21.5}$$

Прочие члены не выписаны, поскольку они дают вклад более высокого порядка малости, нежели kT (при $\hbar\omega \sim kT$). Вследствие симметрии типа $Q_{2,567} = Q_{2,657}$ и т. п. все три члена в круглых скобках дают одинаковый результат. Подставляя (2) в (5), находим для функции $L_{12,34}$, определяемой вторым равенством (20.29), выражение

$$L_{12,34} = Q_1 Q_2 G_{12,34} + (Q_1 G_{15} Q_{2,534} + Q_2 G_{52} Q_{1,534})\, G_3 G_4. \tag{21.6}$$

Чтобы найти $L_{123,4}$, выпишем, используя (4), тройной коррелятор случайных сил

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathscr{E}}_1,\ \hat{\mathscr{E}}_2,\ \hat{\mathscr{E}}_3 \rangle = {} & Q_1 Q_2 Q_3 \langle \hat{B}_1,\ \hat{B}_2,\ \hat{B}_3 \rangle + \\ & + {}^1/_6 Q_1 Q_2 Q_{3,567} \langle \hat{B}_1,\ \hat{B}_2,\ \hat{B}_5 \hat{B}_6 \hat{B}_7 \rangle + \\ + {}^1/_6 Q_1 Q_{2,567} Q_3 \langle \hat{B}_1,\ \hat{B}_5 \hat{B}_6 \hat{B}_7,\ \hat{B}_3 \rangle & + {}^1/_6 Q_{1,567} Q_2 Q_3 \langle \hat{B}_5 \hat{B}_6 \hat{B}_7,\ \hat{B}_2,\ \hat{B}_3 \rangle. \end{aligned} \tag{21.7}$$

Используя равенство типа

$$Q_{3,567} \langle \hat{B}_1,\ \hat{B}_2,\ \hat{B}_5 \hat{B}_6 \hat{B}_7 \rangle = 6 Q_{3,567} \langle \hat{B}_1,\ \hat{B}_5 \rangle \langle \hat{B}_2,\ \hat{B}_6 \rangle \langle \hat{B}_7 \rangle \left[1 + O(kT) \right],$$

запишем (7) в виде

$$\langle \hat{\mathscr{E}}_1, \hat{\mathscr{E}}_2, \hat{\mathscr{E}}_3\rangle = Q_1Q_2Q_3\langle \hat{B}_1, \hat{B}_2, \hat{B}_3\rangle + \\ + (Q_1Q_2\langle \hat{B}_1, \hat{B}_5\rangle\langle \hat{B}_2, \hat{B}_6\rangle Q_{3,567} + Q_1Q_3\langle \hat{B}_1, \hat{B}_5\rangle\langle \hat{B}_6, \hat{B}_3\rangle Q_{2,567} + \\ + Q_2Q_3\langle \hat{B}_5, \hat{B}_2\rangle\langle \hat{B}_6, \hat{B}_3\rangle Q_{1,567})\langle \hat{B}_7\rangle.$$

Здесь выписаны только те члены, которые приводят к вкладам порядка $(kT)^2$. Члены более высокого порядка опущены. Подставляя сюда (2) и выделяя линейные по h члены, в соответствии с третьей формулой (20.29) будем иметь

$$L_{123,\,4} = Q_1Q_2Q_3G_{123,4} + \\ + (Q_1Q_2G_{15}G_{26}Q_{3,564} + Q_1Q_3G_{15}G_{63}Q_{2,\,564} + Q_2Q_3G_{52}G_{63}Q_{1,564})\,G_4. \qquad (21.8)$$

Наконец, перейдем к четверному коррелятору $\langle\mathscr{E}_1, \mathscr{E}_2, \mathscr{E}_3, \mathscr{E}_4\rangle = L_{1234} + \ldots$ При его вычислении можно положить $h \equiv 0$. Нас будут интересовать члены порядка $(kT)^3$. В этом приближении после использования (4) находим

$$L_{1234} = Q_1Q_2Q_3Q_4G_{1234} + {}^1/_6Q_1Q_2Q_3G_{4,567}\langle B_1, B_2, B_3, B_5B_6B_7\rangle + \\ + {}^1/_6Q_1Q_2Q_{3,567}Q_4\langle B_1, B_2, B_5B_6B_7, B_4\rangle + \\ + {}^1/_6Q_1Q_{2,567}Q_3Q_4\langle B_1, B_5B_6B_7, B_3, B_4\rangle + \\ + {}^1/_6Q_{1,567}Q_2Q_3Q_4\langle B_5B_6B_7, B_2, B_3, B_4\rangle,$$

причем в данном приближеиии следует воспользоваться равенствами типа

$$Q_{4,\,567}\langle B_1, B_2, B_3, B_5B_6B_7\rangle = \\ = 6Q_{4,567}\langle B_1, B_5\rangle\langle B_2, B_6\rangle\langle B_3, B_7\rangle = 6Q_{4,567}G_{15}G_{26}G_{37}$$

Это приводит к такому результату:

$$L_{1234} = Q_1Q_2Q_3Q_4G_{1234} + Q_1Q_2Q_3G_{15}G_{26}G_{37}Q_{4,567} + \\ + Q_1Q_2Q_4G_{15}G_{26}G_{74}Q_{3,567} + Q_1Q_3Q_4G_{15}G_{63}G_{74}Q_{2,567} + Q_2Q_3Q_4G_{52}G_{63}G_{74}Q_{1,567}. \qquad (21.9)$$

2. Диссипационно-определяемые и диссипационно-неопределяемые части функций L... Как известно из § 18, четырехиндексные функции G_{1234}, $G_{123,4}$, $G_{12,34}$ распадаются на диссипационно-определяемую и диссипационно-неопределяемую части. Подставим формулы (18.16), (18.23) и (18.34) в формулы (9), (8) и (6) соответственно. После этого функции $L_{12,34}$, $L_{123,4}$, L_{1234} также разделятся на диссипационно-определяемые и диссипационно-неопределяемые части:

$$L_{12,\,34} = L^{(1)}_{12,\,34} + L^{(2)}_{12,\,34}, \quad L_{123,\,4} = L^{(1)}_{123,\,4} + L^{(2)}_{123,\,4}, \\ L_{1234} = L^{(1)}_{1234} + L^{(2)}_{1234}. \qquad (21.10)$$

Имеющиеся в (6), (8) и (9) дополнительные члены, выражающиеся через $Q_{1,\,2}$, G_{12}, $Q_{1,\,234}$, разумеется, следует отнести к диссипационноопределяемым частям. Поэтому для диссипационно-определяемых частей будем иметь такие формулы:

$$\begin{aligned} L^{(1)}_{12,\,34} &= Q_1Q_2G^{(1)}_{12,\,34} + (Q_1G_{15}Q_{2,\,534} + Q_2G_{52}Q_{1,\,534})\,G_3G_4, \\ L^{(1)}_{123,\,4} &= Q_1Q_2Q_3G^{(1)}_{123,\,4} + (Q_1Q_2G_{15}G_{26}Q_{3,\,564} + Q_1Q_3G_{15}G_{63}Q_{2,\,564} + \\ &\qquad + Q_2Q_3G_{52}G_{63}Q_{1,\,564})\,G_4, \end{aligned} \tag{21.11}$$

$$\begin{aligned} L^{(1)}_{1234} &= Q_1Q_2Q_3Q_4G^{(1)}_{1234} + Q_1Q_2Q_3G_{15}G_{26}G_{37}Q_{4,\,567} + \\ &\quad + Q_1Q_2Q_4G_{15}G_{26}G_{74}Q_{3,\,567} + Q_1Q_3Q_4G_{15}G_{63}G_{74}Q_{2,\,567} + \\ &\qquad + Q_2Q_3Q_4G_{52}G_{63}G_{74}Q_{1,\,567}. \end{aligned} \tag{21.12}$$

Что касается диссипационно-неопределяемых частей, то для них имеем более простые формулы:

$$\begin{aligned} &L^{(2)}_{12,\,34} = Q_1Q_2G^{(2)}_{12,\,34}, \quad L^{(2)}_{123,\,4} = Q_1Q_2Q_3G^{(2)}_{123,\,4}, \\ &L^{(2)}_{1234} = Q_1Q_2Q_3Q_4G^{(2)}_{1234}. \end{aligned} \tag{21.13}$$

Полученные формулы будут использованы ниже.

3. Стохастическое представление и следствия из него. В линейно-кубическом приближении стохастическое представление случайных сил следует взять более сложным, чем (20.43):

$$\mathscr{E}_1 = \sum_\sigma \left[S^{(\sigma)}_{12}\xi^{(\sigma)}_2 + S^{(\sigma)}_{123}\xi^{(\sigma)}_2 B_3 + {}^1/_2 S^{(\sigma)}_{12,34}\xi^{(\sigma)}_2 B_3B_4\right]. \tag{21.14}$$

Здесь $S^{(\sigma)}_{12,\,34} = S^{(\sigma)}_{12,43}$; член M_1 отсутствует вследствие (1) и (20.66). Пользуясь представлением (14) и рассматривая в нем $B_\alpha(t)$ как фиксированные функции, найдем четырехиндексные функции $Q\ldots$, определенные равенствами (20.45). Вычисляя коррелятор $\langle\mathscr{E}_1, \mathscr{E}_2\rangle_B$ при помощи (14) и (20.44) и выделяя в нем билинейные по B члены, получим

$$Q_{12,\,34} = \sum_\sigma \left[S^{(\sigma)}_{15,\,34}R^{(\sigma)}_{52} + S^{(\sigma)}_{25,\,34}R^{(\sigma)}_{15} + P_{34}\left(S^{(\sigma)}_{153}S^{(\sigma)}_{264}R^{(\sigma)}_{56}\right)\right]. \tag{21.15}$$

Здесь и в дальнейшем предполагается, что $S^{(\sigma)}_{12} = \delta_{12}$. Без этого предположения все выкладки сохраняют свое значение, но некоторые формулы станут несколько длиннее. Вводя обозначения

$$\begin{aligned} &J^-_{1234} = \sum_\sigma S^{(\sigma)}_{15,\,34}R^{(\sigma)}_{52}, \quad J^+_{1234} = \sum_\sigma S^{(\sigma)}_{1534}R^{(\sigma)}_{25}, \\ &K_{1234} = \sum_\sigma S^{(\sigma)}_{153}S^{(\sigma)}_{264}R^{(\sigma)}_{56}, \end{aligned} \tag{21.16}$$

будем иметь

$$Q_{12,\,34} = J^-_{1234} + J^+_{2134} + K_{1234} + K_{1243}. \tag{21.17}$$

Далее, используя (14) для вычисления корреляторов $\langle\mathscr{E}_1, \mathscr{E}_2, \mathscr{E}_3\rangle_B = Q_{123,\,4}B_4$, $\langle\mathscr{E}_1, \mathscr{E}_2, \mathscr{E}_3, \mathscr{E}_4\rangle_B = Q_{1234}$, получаем

$$\begin{aligned} &Q_{123,\,4} = \sum_\sigma \left(S^{(\sigma)}_{154}R^{(\sigma)}_{523} + S^{(\sigma)}_{254}R^{(\sigma)}_{153} + S^{(\sigma)}_{354}R^{(\sigma)}_{125}\right), \\ &Q_{1234} = \sum_\sigma R^{(\sigma)}_{1234}. \end{aligned} \tag{21.18}$$

Полезно ввести такие обозначения:

$$Q^{--}_{123,4} = \sum_\sigma S^{(\sigma)}_{154} R^{(\sigma)}_{523}, \quad Q^{+-}_{123,4} = \sum_\sigma S^{(\sigma)}_{154} R^{(\sigma)}_{253},$$
$$Q^{++}_{123,4} = \sum_\sigma S^{(\sigma)}_{154} R^{(\sigma)}_{235}. \tag{21.19}$$

При этом первое равенство (18) имеет вид

$$Q_{123,4} = Q^{--}_{123,4} + Q^{+-}_{213,4} + Q^{++}_{312,4}. \tag{21.20}$$

Теперь будем считать, что функции $B_\alpha(t)$ не являются независимыми, а связаны с $\mathscr{E}_1$ равенством

$$B_1 = G_{1,2}(h_2 + \mathscr{E}_2) + {}^1/_6 G_{1,234}(h_2 + \mathscr{E}_2)(h_3 + \mathscr{E}_3)(h_4 + \mathscr{E}_4), \tag{21.21}$$

которое эквивалентно (4). Подставляя (21) в (14), получим

$$\mathscr{E}_1 = \sum_\sigma [\xi^{(\sigma)}_1 + S^{(\sigma)}_{123}\xi^{(\sigma)}_2 G_3(h_3 + \mathscr{E}_3) +$$
$$+ {}^1/_2 S^{(\sigma)}_{12,34}\xi^{(\sigma)}_2 G_3 G_4 (h_3 + \mathscr{E}_3)(h_4 + \mathscr{E}_4) + \cdots]. \tag{21.22}$$

Итерациями правую часть (22) можно выразить через h_1 и $\xi^{(\sigma)}_1$:

$$\mathscr{E}_1 = \sigma_1 + \sum_\sigma [S^{(\sigma)}_{123}\xi^{(\sigma)}_2 G_3(h_3 + \sigma_3) +$$
$$+ \sum_\tau S^{(\sigma)}_{123}\xi^{(\sigma)}_2 G_3 S^{(\tau)}_{345}\xi^{(\tau)}_4 G_5(h_5 + \sigma_5) +$$
$$+ {}^1/_2 S^{(\sigma)}_{12,34}\xi^{(\sigma)}_2 G_3 G_4 (h_3 + \sigma_3)(h_4 + \sigma_4)], \tag{21.23}$$

где для краткости обозначено $\sigma_1 = \sum_\tau \xi^{(\tau)}_1$. Члены третьей степени и выше по h, а также четвертой степени и выше по ξ опущены. Используя (23) и (20.44), можно вычислить корреляторы $\langle \mathscr{E}_1, \mathscr{E}_2 \rangle$, $\langle \mathscr{E}_1, \mathscr{E}_2, \mathscr{E}_3 \rangle$, $\langle \mathscr{E}_1, \mathscr{E}_2, \mathscr{E}_3, \mathscr{E}_4 \rangle$ и тем самым найти (т. е. выразить через $Q\ldots$) четырехиндексные функции $L\ldots$, входящие в (20.29). При этом нужно помнить, что $L_{12,34}$ следует находить, учитывая члены порядка kT, $L_{123,4}$ — учитывая члены порядка $(kT)^2$, а L_{1234} — члены $O((kT)^3)$. Суммы типа (20.52) и сумма $\sum_\sigma R^{(\sigma)}_{123}$ исчезают в силу (1) и (20.57). Поэтому член в (23), содержащий $S^{(\sigma)}_{123} S^{(\tau)}_{345}$, не влияет на искомые функции $L\ldots$ в рассматриваемом приближении.

Для вычисления $L_{12,34}$ в (23) достаточно взять лишь линейные по ξ члены. Учитывая (15), получаем

$$L_{12,34} = Q_{12,34} G_3 G_4. \tag{21.24}$$

Для вычисления $L_{123,4}$ в (23) опускаем члены, квадратичные по h и кубические по ξ. Принимая во внимание (16)—(18) и равенство $\sum_\sigma R^{(\sigma)}_{12} = Q_{12}$, находим

$$L_{123,4} = \big(Q_{123,4} + Q_{12,54} G_5 Q_{53} + Q^{-}_{13,54} G_5 Q_{52} +$$
$$+ Q^{+}_{31,54} G_5 Q_{25} + Q_{23,54} G_5 Q_{15}\big) G_4, \tag{21.25}$$

где

$$Q^{-}_{12,\,34} = J^{-}_{1234} + K_{1234}, \quad Q^{+}_{12,\,34} = J^{+}_{1234} + K_{2143}, \tag{21.26}$$

так что $Q_{12,\,34} = Q^{-}_{12,\,34} + Q^{+}_{21,\,34}$.

Наконец, для вычисления $\langle \mathscr{E}_1, \mathscr{E}_2, \mathscr{E}_3, \mathscr{E}_4 \rangle = L_{1234}$ в (23) следует положить $h \equiv 0$. После выкладок, которые мы опускаем, учитывая (16), (17), (19), (20), будем иметь

$$\begin{gathered} L_{1234} = Q_{1234} + Q_{123,\,5}G_5Q_{54} + \left(Q^{--}_{124,\,5} + Q^{+-}_{214,\,5}\right)G_5Q_{53} + Q^{++}_{412,\,5}G_5Q_{35} + \\ + Q^{--}_{134,\,5}G_5Q_{52} + \left(Q^{+-}_{314,\,5} + Q^{++}_{413,\,5}\right)G_5Q_{25} + Q_{234,\,5}G_5Q_{15} + \\ + Q_{12,\,56}G_5Q_{53}G_6Q_{64} + \left(Q^{-}_{13,\,56}G_5Q_{52} + Q^{+}_{31,\,56}G_5Q_{25}\right)G_6Q_{64} + \\ + J^{-}_{1456}G_5Q_{52}G_6Q_{63} + J^{+}_{4156}G_5Q_{25}G_6Q_{36} + \\ + K_{1456}G_5Q_{52}G_6Q_{36} + K_{1465}G_5Q_{25}G_6Q_{63} + Q_{23,\,56}G_5Q_{15}G_6Q_{64} + \\ + \left(Q^{-}_{24,\,56}G_5Q_{53} + Q^{+}_{42,\,56}G_5Q_{35}\right)G_6Q_{16} + Q_{34,\,56}G_5Q_{15}G_6Q_{26}. \end{gathered} \tag{21.27}$$

4. Соотношения для диссипационно-определяемых частей функций $Q_{\dots}$. Четырехиндексные функции $L_{\dots}$ согласно (10) представляются суммой двух частей $L^{(1)}_{\dots}$ и $L^{(2)}_{\dots}$. Аналогичным образом в виде суммы типа $Q = Q^{(1)} + Q^{(2)}$ представим функции $Q_{12,\,34}$, $J^{\pm}_{1234}$, K_{1234}, $Q^{\pm}_{12,\,34}$, $Q_{123,\,4}$, $Q^{\pm\pm}_{123,\,4}$ Q_{1234}. При этом потребуем, чтобы равенства (17), (20), (26), (27) выполнялись отдельно как для слагаемых, помеченных индексом (1), так и для слагаемых, помеченных индексом (2). Определим функции $Q^{(1)}_{12,\,34}$, $Q^{(1)}_{123,\,4}$, $Q^{(1)}_{1234}$ из того условия, чтобы они были связаны с $L^{(1)}_{12,\,34}$, $L^{(1)}_{123,\,4}$, $L^{(1)}_{1234}$ теми же самыми равенствами (24), (25), (27), какими $Q_{12,\,34}$, $Q_{123,\,4}$, Q_{1234} связаны с $L_{12,\,34}$, $L_{123,\,4}$, L_{1234}.

Отсюда следует, что для вторых слагаемых справедливы точно такие же равенства. Итак, будем иметь

$$\begin{aligned} L^{(j)}_{12,\,34} &= Q^{(j)}_{12,\,34}G_3G_4, \\ L^{(j)}_{123,\,4} &= \left(Q^{(j)}_{123,\,4} + Q^{(j)}_{12,\,54}G_5Q_{53} + Q^{-\,(j)}_{13,\,54}G_5Q_{52} + \right. \\ &\qquad \left. + Q^{+\,(j)}_{31,\,54}G_5Q_{25} + Q^{(j)}_{23,\,54}G_5Q_{15}\right)G_4, \quad j = 1,\ 2, \end{aligned} \tag{21.28}$$

и аналогично для (27). Приравнивая первое равенство (11) и (28) (при $j = 1$), получаем

$$Q^{(1)}_{12,\,34} = Q_1Q_2Q^{\mathrm{T}}_3Q^{\mathrm{T}}_4G^{(1)}_{12,\,34} + Q_1G_{15}Q_{2,\,534} + Q_2G_{52}Q_{1,\,534}.$$

Подставим сюда (18.36) и (17.6), а также учтем второе равенство (3), точнее, равенство

$$G_{1,\,234} = -G_1G^{\mathrm{T}}_2G^{\mathrm{T}}_3G^{\mathrm{T}}_4Q_{1,\,234}. \tag{21.29}$$

В результате получим

$$Q^{(1)}_{12,\,34} = -i\hbar\left(\Gamma^{-}_2Q_{1,\,234} + \Gamma^{+}_1Q_{2,\,134}\right). \tag{21.30}$$

Видим, что $Q^{(1)}_{12,\,34}$ выражается через импеданс $Q_{1,\,234}$ и поэтому является диссипационно-определяемой частью функции $Q_{12,\,34}$.

Аналогичным образом, приравнивая выражения во вторых равенствах (11) и (28) (при $j = 1$), можно найти $Q^{(1)}_{123,\,4}$. Подставляя (18.26) и, наряду с (29), используя равенство $G^{\text{в}}_{1,\,234} = -G^{\text{т}}_1 G_2 G_3 G_4 Q^{\text{в}}_{1,\,234}$, а также (30), после сокращений получаем соотношение

$$Q^{(1)}_{123,\,4} = \hbar^2 [\Gamma^-_2 \Gamma^-_3 Q_{1,\,234} + \Gamma^+_1 \Gamma^-_3 Q_{2,\,134} + \Gamma^+_1 \Gamma^+_2 Q_{3,\,124} + \\ + (\Gamma^-_2 \Gamma^-_3 + \Gamma^+_1 \Gamma^-_3 + \Gamma^+_1 \Gamma^+_2)\, Q^{\text{в}}_{4,\,123}], \qquad (21.31)$$

если положить

$$Q^{\pm\,(1)}_{12,\,34} = -i\hbar \Gamma^{\pm}_2 Q_{1,\,234} \qquad (21.32)$$

(в противном случае в соотношение (31) вошел бы «странный» оператор (20.42)).

Наконец, обратимся к равенству (27), записанному для четырехиндексных функций, помеченных верхним индексом (1). Приравнивая выражение в правой части выражению, стоящему в (12), можно вычислить $Q^{(1)}_{1234}$. При этом следует использовать (18.18), уже найденные соотношения (30)—(32), а также (16.74). В результате после многочисленных сокращений найдем

$$Q^{(1)}_{1234} = i\hbar^3 [\Gamma^-_2 \Gamma^-_3 \Gamma^-_4 (Q_{1,\,234} - Q^{\text{в}}_{1,\,234}) + \\ + \Gamma^+_1 \Gamma^-_3 \Gamma^-_4 (Q_{2,\,134} - Q^{\text{в}}_{2,\,134}) + \Gamma^+_1 \Gamma^+_2 \Gamma^-_4 (Q_{3,\,124} - Q^{\text{в}}_{3,\,124}) + \\ + \Gamma^+_1 \Gamma^+_2 \Gamma^+_3 (Q_{4,\,123} - Q^{\text{в}}_{4,\,123})], \qquad (21.33)$$

если положить

$$K^{(1)}_{1234} = 0, \qquad (21.34)$$

$$Q^{\gamma\pm\,(1)}_{123,\,4} = \hbar^2 \Gamma^{\gamma}_2 \Gamma^{\mp}_3 (Q_{1,\,234} + Q^{\text{в}}_{4,\,123}), \quad \gamma = \pm. \qquad (21.35)$$

Полученные формулы (30), (31), (33) напоминают (18.18), (18.26) и (18.36). Отметим, что в неквантовом случае не возникает надобности вводить функции (16), (19) и постулировать равенства (32), (34), (35) для получения окончательных соотношений.

5. Соотношения для диссипационно-неопределяемых частей функций *Q*... . Используя первые равенства (13) и (28) при $j = 2$, находим

$$Q^{(2)}_{12,\,34} = Q_1 Q_2 G^{(2)}_{12,\,34} Q_3 Q_4 = Q_1 Q_2 Q^{\text{т}}_3 Q^{\text{т}}_4 G^{(2)}_{12,\,34}. \qquad (21.36)$$

Если обратное равенство $G^{(2)}_{12,\,34} = G_1 G_2 G^{\text{т}}_3 G^{\text{т}}_4 Q^{(2)}_{1234}$ подставить в (18.42) и (18.43), то получим соотношения

$$Q^{(2)}_{12,\,34} = Q^{(2)}_{21,\,34}, \quad \Gamma^-_3 \Gamma^-_4 Q^{(2)\,\text{в}}_{12,\,34} = \Gamma^+_1 \Gamma^+_2 Q^{(2)}_{34,\,12}, \qquad (21.37)$$

которые имеют ту же самую форму.

Перейдем ко вторым равенствам (13) и (28) (при $j = 2$). Исключая $L^{(2)}_{123,\,4}$, будем иметь

$$Q^{(2)}_{123,\,4} = Q_1 Q_2 Q_3 Q^{\text{т}}_4 G^{(2)}_{123,\,4} - i\hbar (X_3 - 1) \Gamma^-_3 Q^{(2)}_{12,\,34} - \\ - i\hbar (X_2 - 1) (\Gamma^-_2 Q^{-\,(2)}_{13,\,24} + \Gamma^+_2 Q^{+\,(2)}_{31,\,24}) - i\hbar (X_1 - 1) \Gamma^+_1 Q^{(2)}_{23,\,14} \qquad (21.38)$$

(использованы также формулы $Q_{12} = L_{12} = -i\hbar\Gamma_2^- (Q_{1,\,2} - Q_{2,\,1})$, $G_1 Q_{12} = -i\hbar\Gamma_2^- (1 - X_1^{\mathrm{T}})$). Но вследствие (18.49) и (36) имеем

$$Q_1 Q_2 Q_3 Q_4^{\mathrm{T}} G_{123,\,4}^{(2)} = i\hbar \left(X_3 \Gamma_3^- Q_{12,\,34}^{(2)} + X_1 \Gamma_1^+ Q_{23,\,14}^{(2)}\right) + \\ + i\hbar X_2 Q_1 Q_2 Q_3 Q_2^{\mathrm{T}} Q_4^{\mathrm{T}} \left(\Gamma_2^- G_{13,\,24}^{-\,(2)} + \Gamma_2^+ G_{31,\,24}^{+\,(2)}\right). \qquad (21.39)$$

После подстановки (39) в (38) члены с X_1 и X_3 сократятся. Необходимым и достаточным условием того, чтобы сократились также члены с X_2, является равенство

$$Q_{12,\,34}^{-\,(2)} = Q_1 Q_2 G_{12,\,34}^{-\,(2)} Q_3 Q_4 \quad \text{или} \quad Q_{21,\,34}^{+\,(2)} = Q_1 Q_2 G_{21,\,34}^{+\,(2)} Q_3 Q_4. \qquad (21.40)$$

В результате из (38) и (39) после сокращения получим

$$Q_{123,\,4}^{(2)} = i\hbar \left(\Gamma_3^- Q_{12,\,34}^{(2)} + \Gamma_2^- Q_{13,\,24}^{-\,(2)} + \Gamma_2^+ Q_{31,\,24}^{+\,(2)} + \Gamma_1^+ Q_{23,\,14}^{(2)}\right). \qquad (21.41)$$

Наконец, используем третье равенство (13) и формулу (27), записанные для диссипационно-неопределяемых частей четырехиндексных функций, помеченных верхним индексом (2). При этом следует также использовать (18.56), (3), (36), (40) и (41). Если положить

$$J_{1234}^{\pm\,(2)} = Q_1 Q_2 C_{1234}^{\pm} Q_3 Q_4, \quad K_{1234}^{(2)} = Q_1 Q_2 D_{1234} Q_3 Q_4 \qquad (21.42)$$

и, кроме того,

$$Q_{123,\,4}^{--\,(2)} = i\hbar \left(\Gamma_3^- Q_{12,\,43}^{-\,(2)} + \Gamma_2^- J_{1342}^{-\,(2)} + \Gamma_2^+ K_{1342}^{(2)}\right),$$
$$Q_{123,\,4}^{+-\,(2)} = i\hbar \left(\Gamma_3^- Q_{12,\,43}^{+\,(2)} + \Gamma_2^+ Q_{13,\,42}^{-\,(2)}\right), \qquad (21.43)$$
$$Q_{123,\,4}^{++\,(2)} = i\hbar \left(\Gamma_3^+ J_{1243}^{+\,(2)} + \Gamma_3^- K_{2134}^{(2)} + \Gamma_2^+ Q_{13,42}^{+\,(2)}\right),$$

то все члены, содержащие «странные» операторы X_k, сократятся, и мы будем иметь

$$Q_{1234}^{(2)} = -\hbar^2 \left[\Gamma_3^- \Gamma_4^- Q_{12,\,34}^{(2)} + \Gamma_4^- \left(\Gamma_2^- Q_{13,\,24}^{-\,(2)} + \Gamma_2^+ Q_{31,\,24}^{+\,(2)}\right) + \right. \\ + \Gamma_2^- \Gamma_3^- J_{1423}^{-\,(2)} + \Gamma_2^+ \Gamma_3^+ J_{4123}^{+\,(2)} + \Gamma_2^- \Gamma_3^+ K_{1423}^{(2)} + \Gamma_2^+ \Gamma_3^- K_{1432}^{(2)} + \\ \left. + \Gamma_1^+ \Gamma_4^- Q_{23,\,14}^{(2)} + \Gamma_1^+ \left(\Gamma_3^- Q_{24,\,31}^{-\,(2)} + \Gamma_3^+ Q_{42,\,31}^{+\,(2)}\right) + \Gamma_1^+ \Gamma_2^+ Q_{34,\,12}^{(2)}\right]. \qquad (21.44)$$

Учитывая (42) и (18.54), нетрудно получить равенства

$$\hbar^2 J_{12,\,34}^{\pm\,(2)} = \Gamma_2^{\pm} \tilde{M}_{1234}, \quad \hbar^2 K_{1234}^{(2)} = \Gamma_{24}^- \tilde{N}_{1234}, \qquad (21.44а)$$

аналогичные (18.54). Здесь

$$\tilde{M}_{1234} = Q_1 Q_2 M_{1234} Q_3 Q_4, \quad \tilde{N}_{1234} = Q_1 Q_2 N_{1234} Q_3 Q_4. \qquad (21.45)$$

Из (45) вытекает, что функции $\tilde{M}_{1234}$, $\tilde{N}_{1234}$ обладают теми же свойствами (18.39), что и функции M_{1234}, N_{1234}. Поэтому из (44) можно вывести соотношение

$$Q_{1234}^{(2)} = -\hbar^2 \left[\Gamma_3^- \Gamma_4^- Q_{12,\,34}^{(2)} + \Gamma_4^- \left(\Gamma_2^- Q_{13,\,24}^{-\,(2)} + \Gamma_2^+ Q_{31,24}^{+\,(2)}\right) + \right. \\ \left. + E_1 \Gamma_2^+ \Gamma_3^+ Q_{41,\,23}^{(2)} + \Gamma_1^+ \Gamma_4^- Q_{23,\,14}^{(2)} + \Gamma_1^+ \left(\Gamma_3^- Q_{24,\,31}^{-\,(2)} + \Gamma_3^+ Q_{42,\,31}^{+\,(2)}\right) + \Gamma_1^+ \Gamma_2^+ Q_{34,\,12}^{(2)}\right] \qquad (21.46)$$

и другие соотношения, подобно тому как формула (18.61) и другие были получены из (18.56).

Таким образом, на функции $Q^{(2)}_{\dots}$ переносятся те же самые соотношения, которые справедливы для функций $G^{(2)}_{\dots}$.

6. Другая форма кубических ФДС третьего рода. Из полученных выше соотношений нетрудно вывести соотношения, которые связывают четырехиндексные функции $Z_{\dots}$, определяемые формулами (20.68), (20.69), а также модифицированные импедансы $Z_{1,\,234}$ (см. (20.7)). Так, из (30), (31) и (33) получаем соотношения для диссипационно-определяемых частей

$$\begin{gathered}
Z^{(1)}_{12,\,34} = kT\left(\Theta_2^- Z_{1,\,234} + \Theta_1^+ Z_{2,\,134}\right),\\
Z^{(1)}_{123,\,4} = -(kT)^2\left[\Theta_2^-\Theta_3^- Z_{1,\,234} + \Theta_1^+\Theta_3^- Z_{2,\,134} + \Theta_1^+\Theta_2^+ Z_{3,\,124} -\right.\\
\left. - \left(p_1\Theta_2^-\Theta_3^- + p_2\Theta_1^+\Theta_3^- + p_3\Theta_1^+\Theta_2^+\right) p_4^{-1} Z^{\text{в}}_{4,\,123}\right], \qquad (21.47)\\
Z^{(1)}_{1234} = (kT)^3\left[\Theta_2^-\Theta_3^-\Theta_4^-\left(Z_{1,\,234} + Z^{\text{в}}_{1,\,234}\right) +\right.\\
+ \Theta_1^+\Theta_3^-\Theta_4^-\left(Z_{2,\,134} + Z^{\text{в}}_{2,\,134}\right) + \Theta_1^+\Theta_2^+\Theta_4^-\left(Z_{3,\,124} + Z^{\text{в}}_{3,\,124}\right) +\\
\left. + \Theta_1^+\Theta_2^+\Theta_3^+\left(Z_{4,123} + Z^{\text{в}}_{4,123}\right)\right],
\end{gathered}$$

где $\Theta^\pm(p) = i\hbar\,\beta p\Gamma^\pm(p)$.

Для диссипационно-неопределяемых частей из (37), (41) и (46) находим соотношения

$$\begin{gathered}
Z^{(2)}_{12,\,34} = Z^{(2)}_{21,\,34}, \quad \Theta_3^-\Theta_4^- Z^{(2)\,\text{в}}_{12,\,34} = \Theta_1^+\Theta_2^+ Z^{(2)}_{34,\,12},\\
Z^{(2)}_{123,\,4} = -kT\left(\Theta_3^- Z^{(2)}_{12,\,34} + \Theta_2^- Z^{-(2)}_{13,\,24} + \Theta_2^+ Z^{+(2)}_{31,\,24} + \Theta_1^+ Z^{(2)}_{23,\,14}\right), \qquad (21.48)\\
Z^{(2)}_{1234} = (kT)^2\left[\Theta_3^-\Theta_4^- Z^{(2)}_{12,\,34} + \Theta_4^-\left(\Theta_2^- Z^{-(2)}_{13,\,24} + \Theta_2^+ Z^{+(2)}_{31,\,24}\right) +\right.\\
\left. + E_1\Theta_2^+\Theta_3^+ Z^{(2)}_{14,\,23} + \Theta_1^+\Theta_4^- Z^{(2)}_{23,\,14} + \Theta_1^+\left(\Theta_3^- Z^{-(2)}_{24,\,31} + \Theta_3^+ Z^{+(2)}_{42,\,31}\right) + \Theta_1^+\Theta_2^+ Z^{(2)}_{34,\,12}\right]
\end{gathered}$$

причем $Z^{-(2)}_{12,\,34} + Z^{+(2)}_{21,\,34} = Z^{(2)}_{12,\,34}$, $Z^{\pm(2)}_{12,\,34} = Q^{\pm(2)}_{12,\,34} p_3^{-1} p_4^{-1}$. В неквантовом пределе надобность в разбиении функции $Z^{(2)}_{12,\,34}$ на две части $Z^{\pm(2)}_{12,\,34}$ отпадает, и вместо последних двух равенств (48) будем иметь

$$\begin{gathered}
Z^{(2)}_{123,\,4} = -kTP_{(123)} Z^{(2)}_{12,\,34},\\
Z^{(2)}_{1234} = (kT)^2\left(Z^{(2)}_{12,\,34} + Z^{(2)}_{13,\,24} + Z^{(2)}_{14,\,23} + Z^{(2)}_{23,\,14} + Z^{(2)}_{24,\,31} + Z^{(2)}_{34,\,12}\right).
\end{gathered} \qquad (21.49)$$

Приведенным здесь модифицированным соотношениям соответствует, вместо (14), модифицированное стохастическое представление

$$\mathscr{E}_1 = M_1 + \sum_\sigma \left(T^{(\sigma)}_{12}\xi_2^{(\sigma)} + T^{(\sigma)}_{123}\xi_2^{(\sigma)} J_3 + {}^1/_2 T^{(\sigma)}_{12,\,34}\xi_2^{(\sigma)} J_3 J_4\right), \qquad (21.50)$$

где

$$T^{(\sigma)}_{123} p_3 = S^{(\sigma)}_{123}, \; T^{(\sigma)}_{12,\,34} p_3 p_4 = S^{(\sigma)}_{12,\,34}, \quad T^{(\sigma)}_{12} = S^{(\sigma)}_{12}. \qquad (21.51)$$

Используя (50), а также соотношения из пп. 17.7, 18.9 и применяя аналогичные методы, можно сразу вывести ФДС для Z_{12}, $Z_{12,\,3}$, Z_{123}, $Z_{12,\,34}$, $Z_{123,\,4}$, Z_{1234}.

ЗАМЕЧАНИЯ ПО ЛИТЕРАТУРЕ К ГЛАВЕ 4

Линейное ФДС первого рода для произвольного (т. е. немарковского) случая получил Мори [37] методом проектирования, который впервые ввел Цванциг [78]. Ранее (в 1951 г.) Калленом и Вельтоном [21] была доказана флуктуационно-диссипационная теорема, т. е. выведено линейное ФДС второго рода. Последний результат служит развитием и обобщением формулы Найквиста, полученной в 1928 г. [38]. Доказательство ФДТ можно найти во многих учебниках, например, в [19, 29, 30]. Линейная ФДТ и формула Кубо нашли многочисленные применения.

Квадратичные ФДС второго рода были получены в 1968 г. Ефремовым [17]. Интересно отметить, что попытка вывести одно из квадратичных ФДС была предпринята еще в 1959 г. (формулы (128)—(130) из [1]).

В работе [48] был предложен другой способ записи основного квадратичного соотношения и упрощен способ его вывода. Там же было доказано, что аналогичной формулы, по которой четвертый момент выражается через соответствующий адмитанс, не существует. Это значит, что четвертый момент (а также коррелятор) должен содержать диссипационно-неопределяемую часть. Влияние этой части исследовалось в [59]. Ряд квантовых нелинейных соотношений, которые не приведены в данной книге, читатель может найти в [3].

Нелинейные ФДС первого рода здесь рассматриваются впервые. Нелинейные соотношения третьего рода, т. е. соотношения типа формулы Найквиста, выведены в [54, 55].

Глава 5

ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ НЕМАРКОВСКИХ ФДС

§ 22. Методы расчета многовременных равновесных корреляторов и их производных в марковском случае

1. Двухиндексный и трехиндексный адмитансы в марковском случае. В §§ 11 и 13 были изложены методы нахождения приближенного оператора кинетического уравнения по феноменологическим релаксационным уравнениям в марковском случае. Решая это кинетическое уравнение, в принципе можно рассчитать двойные, тройные и четверные многовременные корреляторы, как равновесные, так и неравновесные, соответствующие различным начальным условиям. Однако методика вычисления многовременных равновесных корреляторов или соответствующих спектральных плотностей может быть упрощена и унифицирована путем применения немарковских ФДС, которые, разумеется, применимы и к марковскому случаю. Например, при помощи релаксационных уравнений можно найти различные адмитансы, а по ним уже получить корреляторы, применяя немарковские ФДС второго рода (§§ 17, 18). Используем этот метод для получения двойных и тройных корреляторов.

Феноменологические релаксационные уравнения в приведенной форме (11.5) в линейно-квадратичном приближении имеют вид

$$\dot{A}_\alpha = l_{\alpha,\,\beta} x_\beta + {}^1\!/_2 l_{\alpha,\,\beta\gamma} x_\beta x_\gamma, \tag{22.1}$$

где $x_\beta = \partial F(A)/\partial A_\beta$. В данном приближении свободную энергию достаточно брать в форме

$$F(A) = {}^1\!/_2 r^{-1}_{\alpha\beta} A_\alpha A_\beta + {}^1\!/_6 s_{\alpha\beta\gamma} A_\alpha A_\beta A_\gamma + \text{const} \tag{22.2}$$

(положено $A^0 = 0$, т. е. начало координат помещено в равновесную точку A^0).

Применяя к уравнению (1) гипотезу простейшего включения внешних сил (19.7), которая, как показано в § 19, приводит к полному согласованию ФДС второго рода с ФДС первого рода и, следовательно, с марковскими ФДС, получаем

$$\dot{A}_\alpha = l_{\alpha,\,\beta}(x_\beta - h_\beta) + {}^1\!/_2 l_{\alpha,\,\beta\gamma}(x_\beta - h_\beta)(x_\gamma - h_\gamma). \tag{22.3}$$

Подставляя в (3) выводимое из (2) равенство $x_\beta = r^{-1}_{\beta\gamma} A_\gamma + {}^1\!/_2 s_{\beta\gamma\delta} A_\gamma A_\delta$, будем иметь

$$\dot{A}_\alpha + d_{\alpha\gamma} A_\gamma = -l_{\alpha,\,\beta} h_\beta + {}^1\!/_2 (l_{\alpha,\,\beta} s_{\beta\rho\sigma} + l_{\alpha,\,\beta\gamma} r^{-1}_{\beta\rho} r^{-1}_{\gamma\sigma}) A_\rho A_\sigma + {}^1\!/_2 l_{\alpha,\,\beta\gamma}(-2 r^{-1}_{\beta\rho} A_\rho h_\gamma + h_\beta h_\gamma), \tag{22.4}$$

где

$$d_{\alpha\gamma} = -l_{\alpha,\,\beta} r^{-1}_{\beta\gamma}. \tag{22.5}$$

В (4) опущены члены более высокого порядка по A, чем квадратичные, поскольку они не оказывают влияния на интересующие нас адмитансы $G_{1,\,2}$ и $G_{1,\,23}$. Линейный адмитанс $G_{1,\,2}$ легко найти из (4), если в этом уравнении отбросить все нелинейные члены. Интегрируя уравнение $\dot{A}_\alpha + d_{\alpha\gamma}A_\gamma = -l_{\alpha,\,\beta}h_\beta$, получаем

$$A_\alpha(t_1) = \int G_{\alpha\beta}(t_{12})\,h_\beta(t_2)\,dt_2, \quad G_{\alpha\beta}(t_{12}) = -V_{\alpha\gamma}(t_{12})\,l_{\gamma,\,\beta}, \tag{22.6}$$

где обозначено

$$V_{\alpha\gamma}(t) = [\exp(-\widehat{D}t)]_{\alpha\gamma}\,\vartheta(t), \quad \widehat{D} = \|d_{\alpha\gamma}\|. \tag{22.7}$$

Квадратичный адмитанс $G_{1,\,23}$ можно получить из (4), решая это уравнение по схеме

$$\dot{A}_\alpha + d_{\alpha\gamma}A_\gamma = -l_{\alpha,\,\beta}h_\beta + {}^1/_2\left(l_{\alpha,\,\beta}s_{\beta\rho\sigma} + l_{\alpha,\,\beta\gamma}r^{-1}_{\beta\rho}r^{-1}_{\gamma\sigma}\right)A^{(1)}_\rho A^{(1)}_\sigma + \\ + {}^1/_2 l_{\alpha,\,\beta\gamma}\left(-2r^{-1}_{\beta\rho}A^{(1)}_\rho + h_\beta\right)h_\gamma, \tag{22.8}$$

где $A^{(1)}_1 = G_{1,\,2}h_2$ — решение линейного приближения. Из (8) получаем $A_1 = G_{1,\,2}\,h_2 + {}^1/_2 G_{1,\,23}h_2h_3$, где

$$G_{1,\,23}h_2h_3 = \int V_{\alpha_1,\,\tau}(t_{10})\,\{(l_{\tau,\,\beta}s_{\beta\rho\sigma} + l_{\tau,\,\beta\gamma}r^{-1}_{\beta\rho}r^{-1}_{\gamma\sigma})\,A^{(1)}_\rho(t_0)\,A^{(1)}_\sigma(t_0) + \\ + l_{\tau,\,\beta\gamma}\,[-2r^{-1}_{\beta\rho}A^{(1)}_\rho(t_0) + h_\beta(t_0)]\,h_\gamma(t_0)\}\,dt_0,$$

т. е.

$$G_{\mu,\,\nu\lambda}(t_1,\ t_2,\ t_3) = \\ = \int dt_0\,V_{\mu\tau}(t_{10})\,(l_{\tau,\,\beta}s_{\beta\rho\sigma} + l_{\tau,\,\beta\gamma}r^{-1}_{\beta\rho}r^{-1}_{\gamma\sigma})\,G_{\rho\nu}(t_{02})\,G_{\sigma\lambda}(t_{03}) - \\ - V_{\mu\tau}(t_{12})\,l_{\tau,\,\nu\gamma}r^{-1}_{\gamma\rho}G_{\rho\lambda}(t_{23}) - V_{\mu\tau}(t_{13})\,l_{\tau,\,\beta\lambda}r^{-1}_{\beta\rho}G_{\rho\nu}(t_{32}) + \\ + V_{\mu\tau}(t_{12})\,l_{\tau,\,\nu\lambda}\delta(t_{23}). \quad (22.9$$

Интегрирование по t_0 здесь фактически ведется от $t_m = \max(t_2,\ t_3)$ до t_1.

Полученные адмитансы (6) и (9) нетрудно привести к спектральному представлению, которое определяется формулой (16.14). Вычисляя интеграл

$$-(2\pi)^{-1}\int \exp(-i\omega_1 t_1 - i\omega_2 t_2)\,V_{\alpha\gamma}(t_{12})\,l_{\gamma,\,\beta}\,dt_1\,dt_2$$

от выражения, стоящего во втором равенстве (6), при учете (7) нетрудно получить

$$G_{\alpha,\,\beta}(\omega_1,\ \omega_2) = -(i\omega_1\widehat{I} + \widehat{D})^{-1}_{\alpha\gamma}\,l_{\gamma,\beta}\,\delta(\omega_1 + \omega_2). \tag{22.10}$$

При этом

$$\int \exp(-i\omega t)\,V_{\alpha\gamma}(t)\,dt = (i\omega\widehat{I} + \widehat{D})^{-1}_{\alpha\gamma} \equiv (i\omega + \widehat{D})^{-1}_{\alpha\gamma}. \tag{22.11}$$

Используя (10) и (11) при вычислении соответствующего интеграла (16.14) от выражения (9), находим

$$G_{\mu,\,\nu\lambda}(\omega_1,\ \omega_2,\ \omega_3)=$$
$$=(2\pi)^{-1/2}\,(i\omega_1+\hat{D})^{-1}_{\mu\tau}\,\{(l_{\tau,\,\beta}s_{\beta\rho\sigma}+l_{\tau,\,\beta\gamma}r^{-1}_{\beta\rho}r^{-1}_{\gamma\sigma})\times$$
$$\times((-i\omega_2+\hat{D})^{-1}\hat{L})_{\rho\nu}((-i\omega_3+\hat{D})^{-1}\hat{L})_{\sigma\lambda}+l_{\tau,\,\nu\gamma}(\hat{R}^{-1}(-i\omega_3+\hat{D})^{-1}\hat{L})_{\gamma\lambda}+$$
$$+l_{\tau,\,\beta\lambda}(\hat{R}^{-1}(-i\omega_2+\hat{D})^{-1}\hat{L})_{\beta\nu}+l_{\tau,\,\nu\lambda}\}\,\delta(\omega_1+\omega_2+\omega_3),\quad(22.12)$$

где $\hat{L}=\|l_{\tau,\,\beta}\|$, $\hat{R}=\|r_{\gamma\rho}\|$. Обозначим

$$l_{\tau,\,\beta}s_{\beta\rho\sigma}+l_{\tau,\,\beta\gamma}r^{-1}_{\beta\rho}r^{-1}_{\gamma\sigma}=f_{\tau\rho\sigma}\qquad(22.13)$$

и подставим в (12) равенство $l_{\tau,\beta\gamma}=(f_{\tau\rho\sigma}-l_{\tau,\beta}s_{\beta\rho\sigma})\,r_{\rho\beta}r_{\sigma\gamma}$. После этого члены в фигурных скобках, содержащие $f_{\tau\rho\sigma}$, можно объединить, используя равенство

$$(-i\omega+\hat{D})^{-1}\hat{L}+\hat{R}=(-i\omega+\hat{D})^{-1}[\hat{L}+(-i\omega-\hat{L}\hat{R}^{-1})\hat{R}]=$$
$$=-i\omega(-i\omega+\hat{D})^{-1}\hat{R}\qquad(22.14)$$

(учтено (5)). Вследствие сказанного формула (12) приводится к виду

$$G_{\mu,\,\nu\lambda}(\omega_1,\ \omega_2,\ \omega_3)=$$
$$=(2\pi)^{-1/2}\,(i\omega_1+\hat{D})^{-1}_{\mu\tau}\,\{f_{\tau\rho\sigma}i\omega_2i\omega_3\,((-i\omega_2+\hat{D})^{-1}\,\hat{R})_{\rho\nu}\times$$
$$\times((-i\omega_3+\hat{D})^{-1}\,\hat{R})_{\sigma\lambda}-l_{\tau,\,\beta}s_{\beta\rho\sigma}\,[r_{\rho\nu}(-i\omega_3+\hat{D})^{-1}_{\sigma\varkappa}\,l_{\varkappa,\,\lambda}+$$
$$+r_{\rho\lambda}(-i\omega_2+\hat{D})^{-1}_{\sigma\varkappa}\,l_{\varkappa,\,\nu}+r_{\rho\nu}r_{\sigma\lambda}]\}\,\delta(\omega_1+\omega_2+\omega_3).\quad(22.15)$$

Еще раз используя (14) для преобразования трех членов, стоящих в (15) в квадратных скобках, получаем окончательно

$$G_{1,\,23}=(2\pi)^{-1/2}\,\{(i\omega_1+\hat{D})^{-1}_{\alpha_1\tau}\,f_{\tau\rho\sigma}i\omega_2i\omega_3\times$$
$$\times((-i\omega_2+\hat{D})^{-1}\,\hat{R})_{\rho\alpha_2}((-i\omega_3+\hat{D})^{-1}\,\hat{R})_{\sigma\alpha_3}+$$
$$+i\omega_3U_{123}+i\omega_2U_{132}+W_{123}\}\,\delta(\omega_1+\omega_2+\omega_3),\quad(22.16)$$

где обозначено

$$U_{123}=(i\omega_1+\hat{D})^{-1}_{\alpha_1\tau}\,l_{\tau,\,\beta}s_{\beta\rho\sigma}r_{\rho\alpha_2}\,(-i\omega_3+\hat{D})^{-1}_{\sigma\lambda}\,r_{\lambda\alpha_3},\qquad(22.17)$$

$$W_{123}=(i\omega_1+\hat{D})^{-1}_{\alpha_1\tau}\,l_{\tau,\,\beta}s_{\beta\rho\sigma}r_{\rho\alpha_2}r_{\sigma\alpha_3}\equiv(i\omega_1+\hat{D}_1)^{-1}\,\hat{L}_1s_{123}\hat{R}_2\hat{R}_3.\quad(22.18)$$

Отметим, что в (17) множитель $((-i\omega_3+\hat{D})^{-1}\hat{R})_{\sigma\alpha_3}$ можно перенести направо от $s_{\beta\rho\sigma}$, после чего это равенство примет вид

$$U_{123}=((i\omega_1+\hat{D})^{-1}\,\hat{L})_{\alpha_1\beta}\,(\hat{R}\,(-i\omega_3+\hat{D}^{\text{т}})^{-1})_{\alpha_3\sigma}\,s_{\beta\rho\sigma}r_{\rho\alpha_3}\equiv$$
$$\equiv(i\omega_1+\hat{D}_1)^{-1}\,\hat{L}_1\hat{R}_3\,(-i\omega_3+\hat{D}_3^{\text{т}})^{-I}\,s_{123}\hat{R}_2.\quad(22.19)$$

Итак, мы нашли линейный и квадратичный адмитансы в спектральном представлении.

2. Двойные и тройные корреляторы в марковском случае. Теперь, используя флуктуационно-диссипационные соотношения, выведенные в § 17, нетрудно получить двойные и тройные корреляторы. Подставляя (10) в формулу (17.11), взятую в спектральном представлении, т. е. в формулу

$$\langle B_1,\ B_2\rangle = -\frac{kT}{i\omega_1}\left[G_{\alpha_1,\,\alpha_2}(\omega_1,\ \omega_2) - G_{\alpha_2,\,\alpha_1}(\omega_2,\ \omega_1)\right],$$

и учитывая, что

$$(i\omega_1 + \widehat{D})^{-1}\widehat{L} - \widehat{L}^{\text{т}}(-i\omega_1 + \widehat{D}^{\text{т}})^{-1} =$$

$$= (i\omega_1 + \widehat{D})^{-1}[\widehat{L}(-i\omega_1 - \widehat{R}\widehat{L}^{\text{т}}) - (i\omega_1 - \widehat{L}\widehat{R})\widehat{L}^{\text{т}}](-i\omega_1 + \widehat{D}^{\text{т}})^{-1} =$$

$$= -i\omega_1(i\omega_1 + \widehat{D})^{-1}(\widehat{L} + \widehat{L}^{\text{т}})(-i\omega_1 + \widehat{D}^{\text{т}})^{-1}$$

(использовано (6)), находим

$$\langle B_1,\ B_2\rangle = -kT(i\omega_1 + \widehat{D})^{-1}(\widehat{L} + \widehat{L}^{\text{т}})(-i\omega_1 + \widehat{D}^{\text{т}})^{-1}\delta(\omega_1 + \omega_2). \tag{22.20}$$

Этот результат соответствует спектральной плотности

$$S_{\alpha\beta}(\omega) = -kT\left((i\omega + \widehat{D})^{-1}(\widehat{L} + \widehat{L}^{\text{т}})(-i\omega + \widehat{D}^{\text{т}})^{-1}\right)_{\alpha\beta}.$$

Данное равенство, естественно, совпадает с формулой (12.8), полученной ранее другим методом.

Теперь подставим (16) в ФДС (17.47) при $p_l = i\omega_l$ и найдем тройной коррелятор в спектральной форме:

$$\beta^2\langle B_1,\ B_2,\ B_3\rangle =$$

$$= (2\pi)^{-1/2}P_{(123)}\left\{(i\omega_1 + \widehat{D}_1)^{-1}f_{123}(-i\omega_2 + \widehat{D}_2)^{-1}\widehat{R}_2(-i\omega_3 + \widehat{D}_3)^{-1}\widehat{R}_3 + \right.$$

$$+ \varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3(-i\omega_1 + \widehat{D}_1)^{-1}f_{123}(i\omega_2 + \widehat{D}_2)^{-1}\widehat{R}_2(i\omega_3 + \widehat{D}_3)^{-1}\widehat{R}_3 +$$

$$+ (i\omega_2)^{-1}\left(U_{123} - U^{\text{в}}_{123}\right) + (i\omega_3)^{-1}\left(U_{132} - U^{\text{в}}_{132}\right) +$$

$$\left. + (i\omega_2 i\omega_3)^{-1}\left(W_{123} + W^{\text{в}}_{123}\right)\right\}\delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3). \tag{22.21}$$

Здесь, как обычно, $P_{(123)}$ обозначает сумму по циклическим перестановкам индексов 1, 2, 3; при записи первых двух членов применена та же сокращенная матричная запись, что и в (18), (19).

Учитывая равенство

$$(p_1 + \widehat{D})^{-1}\widehat{D} = 1 - p_1(p_1 + \widehat{D})^{-1} = 1 + (p_2 + p_3)(p_1 + \widehat{D})^{-1},$$

имеем

$$p_2^{-1}p_3^{-1}(p_1 + \widehat{D})^{-1}\widehat{D} = p_2^{-1}p_3^{-1} + (p_3^{-1} + p_2^{-1})(p_1 + \widehat{D})^{-1}. \tag{22.22}$$

Учитывая (22) и (5), при подстановке (18) в выражение $P_{(123)}(i\omega_2 \times \times i\omega_3)^{-1}W_{123}$ получаем

$$P_{(123)}(i\omega_2 i\omega_3)^{-1}W_{123} =$$

$$= -P_{(123)}\left\{[(i\omega_2)^{-1} + (i\omega_3)^{-1}](i\omega_1 + \widehat{D}_1)^{-1}\right\}\widehat{R}_1\widehat{R}_2\widehat{R}_3 s_{123}, \tag{22.23}$$

поскольку $P_{(123)}\,[\omega_1^{-1}\omega_2^{-1}] = \omega_1^{-1}\omega_2^{-1}\omega_3^{-1}(\omega_1+\omega_2+\omega_3) = 0$ в силу условия $\omega_1+\omega_2+\omega_3=0$.

Из (23) находим

$$P_{(123)}\,(i\omega_2 i\omega_3)^{-1}\,W^{\text{в}}_{123} =$$
$$= P_{(123)}\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3\,[(i\omega_2)^{-1}+(i\omega_3)^{-1}]\,(-i\omega_1+\widehat{D}_1)^{-1}\,\widehat{R}_1\widehat{R}_2\widehat{R}_3 s_{123}. \qquad (22.24)$$

Имеют место соотношения взаимности

$$\varepsilon\widehat{D}\widehat{R}\varepsilon = \widehat{R}\widehat{D}^{\text{т}}, \quad \varepsilon\,(i\omega+\widehat{D})^{-1}\,\widehat{R}\varepsilon = \widehat{R}\,(i\omega+\widehat{D}^{\text{т}})^{-1},$$
$$\varepsilon\,(i\omega+\widehat{D})^{-1}\,\widehat{L}\varepsilon = \widehat{L}^{\text{т}}\,(i\omega+\widehat{D}^{\text{т}})^{-1}. \qquad (22.25)$$

Первое из этих равенств эквивалентно соотношению $\varepsilon\widehat{L}\varepsilon = \widehat{L}^{\text{т}}$, т. е. соотношению (10.11), второе следует из первого, третье эквивалентно соотношению взаимности (17.32). Используя второе равенство (25), а также равенства

$$\varepsilon\widehat{R}\varepsilon = \widehat{R}, \quad \varepsilon_1\varepsilon_2\widehat{R}_2\varepsilon_3\widehat{R}_3 s_{123} = \widehat{R}_2\widehat{R}_3\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3 s_{123} = \widehat{R}_2\widehat{R}_3 s_{123}, \qquad (22.26)$$

основанные на условии временной инвариантности свободной энергии, т. е. единовременного равновесного распределения, приводим (24) к виду

$$P_{(123)}\,(i\omega_2 i\omega_3)^{-1}\,W^{\text{в}}_{123} =$$
$$= P_{(123)}\,[(i\omega_2)^{-1}+(i\omega_3)^{-1}]\,\widehat{R}_1\,(-i\omega_1+\widehat{D}_1^{\text{т}})^{-1}\,\widehat{R}_2\widehat{R}_3 s_{123}. \qquad (22.27)$$

Суммируя (23) и (27) н перегруппировывая члены, будем иметь

$$P_{(123)}\,(i\omega_2 i\omega_3)^{-1}\,(W_{123}+W^{\text{в}}_{123}) =$$
$$= -P_{(123)}\,(i\omega_2)^{-1}\,\{[(i\omega_1+\widehat{D}_1)^{-1}\,\widehat{R}_3 - \widehat{R}_3\,(-i\omega_3+\widehat{D}_3^{\text{т}})^{-1}]\,\widehat{R}_1 +$$
$$+ [(i\omega_3+\widehat{D}_3)^{-1}\,\widehat{R}_1 - \widehat{R}_1\,(-i\omega_1+\widehat{D}_1^{\text{т}})^{-1}]\,\widehat{R}_3\}\,s_{123}\widehat{R}_2. \qquad (22.28)$$

Перейдем к рассмотрению тех членов в (21), которые содержат U_{123}. Перегруппировывая эти члены, имеем

$$P_{(123)}\,[(i\omega_2)^{-1}\,(U_{123}-U^{\text{в}}_{123}) + (i\omega_3)^{-1}\,(U_{132}-U^{\text{в}}_{132})] =$$
$$= P_{(123)}\,(i\omega_2)^{-1}\,[(U_{123}-U^{\text{в}}_{321}) + (U_{321}-U^{\text{в}}_{123})].$$

Подставим сюда (19) и соответствующее сопряженное по времени выражение

$$U^{\text{в}}_{123} = \widehat{L}_1^{\text{т}}\,(-i\omega_1+\widehat{D}_1^{\text{т}})^{-1}\,(i\omega_3+\widehat{D}_3)^{-1}\,\widehat{R}_3 s_{123}\widehat{R}_2,$$

полученное при помощи (25), (26). Это дает

$$P_{(123)}\,\{P_{23}\,[(i\omega_2)^{-1}\,(U_{123}-U^{\text{в}}_{123})]\} =$$
$$= P_{(123)}\,(i\omega_2)^{-1}\,P_{13}\,\{(i\omega_1+\widehat{D}_1)^{-1}\,\widehat{L}_1\widehat{R}_3\,(-i\omega_3+\widehat{D}_3^{\text{т}})^{-1} -$$
$$- (i\omega_1+\widehat{D}_1)^{-1}\,\widehat{R}_1\widehat{L}_3^{\text{т}}\,(-i\omega_3+\widehat{D}_3^{\text{т}})^{-1}\}\,s_{123}\widehat{R}_2 =$$
$$= -P_{(123)}\,(i\omega_2)^{-1}\,P_{13}\,\{\widehat{R}_3\,[(i\omega_1+\widehat{D}_1)^{-1}\,\widehat{D}_1\,(-i\omega_3+\widehat{D}_3^{\text{т}})^{-1} -$$
$$- (i\omega_1+\widehat{D}_1)^{-1}\,\widehat{D}_3^{\text{т}}(-i\omega_3+\widehat{D}_3^{\text{т}})^{-1}]\,\widehat{R}_1\}\,s_{123}\widehat{R}_2. \qquad (22.29)$$

Выражение, стоящее в квадратных скобках, можно записать так:

$$(i\omega_1 + \widehat{D}_1)^{-1} (\widehat{D}_1 - \widehat{D}_3^{\mathrm{т}}) (-i\omega_3 + \widehat{D}_3^{\mathrm{т}})^{-1} =$$

$$= (i\omega_1 + \widehat{D}_1)^{-1} (i\omega_1 + \widehat{D}_1 + i\omega_2 + i\omega_3 - \widehat{D}_3^{\mathrm{т}}) (-i\omega_3 + \widehat{D}_3^{\mathrm{т}})^{-1} =$$

$$= (-i\omega_3 + \widehat{D}_3^{\mathrm{т}})^{-1} - (i\omega_1 + \widehat{D}_1)^{-1} + i\omega_2 (i\omega_1 + \widehat{D}_1)^{-1} (-i\omega_3 + \widehat{D}_3^{\mathrm{т}})^{-1}.$$

Поэтому (29) принимает вид

$$P_{(123)} \{P_{23} [(i\omega_2)^{-1} (U_{123} - U_{123}^{\mathrm{в}})] =$$

$$= -P_{(123)} \{P_{13} [(i\omega_1 + \widehat{D}_1)^{-1} \widehat{R}_3 (-i\omega_3 + \widehat{D}_3^{\mathrm{т}})^{-1} \widehat{R}_1 s_{123} \widehat{R}_2]\} +$$

$$+ P_{(123)} (i\omega_2)^{-1} P_{13} \{[(i\omega_1 + \widehat{D}_1)^{-1} \widehat{R}_3 - \widehat{R}_3 (-i\omega_3 + \widehat{D}_3^{\mathrm{т}})^{-1}] \widehat{R}_1\} s_{123} \widehat{R}_2. \tag{22.30}$$

При сложении выражений (28) и (30) происходит сокращение членов, имеющих множитель $(i\omega_l)^{-1}$. Сумма $P_{(123)} (P_{13} \ldots)$ есть не что иное, как сумма $P_{123} \ldots$ по всем перестановкам индексов 1, 2, 3. В результате из формулы (21) получаем

$$\beta^2 \langle B_1, B_2, B_3 \rangle =$$

$$= (2\pi)^{-1/2} \{P_{(123)} [(i\omega_1 + \widehat{D}_1)^{-1} f_{123} (-i\omega_2 + \widehat{D}_2)^{-1} \widehat{R}_2 (-i\omega_3 + \widehat{D}_3)^{-1} \widehat{R}_3 +$$

$$+ \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 (-i\omega_1 + \widehat{D}_1)^{-1} f_{123} (i\omega_2 + \widehat{D}_2)^{-1} \widehat{R}_2 (i\omega_3 + \widehat{D}_3)^{-1} \widehat{R}_3] -$$

$$- P_{123} [(i\omega_1 + \widehat{D}_1)^{-1} \widehat{R}_1 s_{123} \widehat{R}_2 (-i\omega_3 + \widehat{D}_3)^{-1} \widehat{R}_3]\} \delta (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3). \tag{22.31}$$

Нетрудно записать формулу во временном представлении, соответствующую формуле (31), взятой в спектральном представлении. Эта формула, как легко проверить, имеет вид

$$\beta^2 \langle B_1, B_2, B_3 \rangle =$$

$$= P_{(123)} \Big[\int \widehat{V}_{\alpha_1 \beta} (t_{10}) f_{\beta\gamma\delta} (\widehat{V} (t_{02}) \widehat{R})_{\gamma\alpha_2} (\widehat{V} (t_{03}) \widehat{R})_{\delta\alpha_3} \, dt_0 +$$

$$+ \int (\widehat{V} (t_{20}) \widehat{R})_{\alpha_2 \gamma} (\widehat{V} (t_{30}) \widehat{R})_{\alpha_3 \delta} \varepsilon_\gamma \varepsilon_\delta f_{\beta\gamma\delta} \varepsilon_\beta r_{\beta\sigma} (\widehat{V} (t_{01}) \widehat{R})_{\sigma\alpha_1} \, dt_0] -$$

$$- P_{123} [(\widehat{V} (t_{12}) \widehat{R})_{\alpha_1 \beta} s_{\beta\gamma\delta} r_{\gamma\alpha_2} (\widehat{V} (t_{23}) \widehat{R})_{\delta\alpha_3}]. \tag{22.32}$$

Вследствие условия $V_{\alpha\beta} (t) = 0$ при $t < 0$ в первом интегральном члене интегрирование ведется от $t_m = \max (t_2, t_3)$ до t_1, а во втором — от t_1 до $\min (t_2, t_3)$. Покажем, как можно вычислить входящие в (32) интегралы. Обозначим

$$F_{123} = \int_{t_m}^{t_1} V_{\alpha_1 \beta} (t_{10}) f_{\beta\gamma\delta} V_{\gamma\alpha_2} (t_{02}) V_{\delta\alpha_3} (t_{03}) \, dt_0 =$$

$$= \int_{t_m}^{t_1} \widehat{V}_1 (t_{10}) f_{123} \widehat{V}_2 (t_{02}) \widehat{V}_3 (t_{03}) \, dt_0. \tag{22.33}$$

Используя (7), имеем

$$F_{123} = \int_{t_m}^{t_1} \exp(-\hat{D}_1 t_{10}) f_{123} \exp(-\hat{D}_2 t_{02} - \hat{D}_3 t_{03})\, dt_0 =$$

$$= \int_{t_m}^{t_1} \exp\left(\hat{D}_1 t_{01} - \hat{D}_2^{\text{т}} t_{02} - \hat{D}_3^{\text{т}} t_{03}\right) dt_0\, f_{123}.$$

Производя интегрирование, получаем

$$F_{123} = \left[\exp\left(-\hat{D}_2^{\text{т}} t_{12} - \hat{D}_3^{\text{т}} t_{13}\right) - \exp\left(-\hat{D}_1 t_{1m} - \hat{D}_2^{\text{т}} t_{m2} - \hat{D}_3^{\text{т}} t_{m3}\right)\right] \times$$
$$\times \left(\hat{D}_1 - \hat{D}_2^{\text{т}} - \hat{D}_3^{\text{т}}\right)^{-1} f_{123},$$

т. е.

$$F_{123} = m_{123} \hat{V}_2(t_{12}) \hat{V}_3(t_{13}) - \hat{V}_1(t_{1m}) m_{123} \hat{V}_2(t_{m2}) \hat{V}_3(t_{m3}), \qquad (22.34)$$

если обозначить $m_{123} = (\hat{D}_1 - \hat{D}_2^{\text{т}} - \hat{D}_3^{\text{т}}) f_{123}$. Эта матрица есть не что иное, как решение линейной системы уравнений

$$\left(\hat{D}_1 - \hat{D}_2^{\text{т}} - \hat{D}_3^{\text{т}}\right) m_{123} = f_{123},$$

$$\text{т. е. } d_{\alpha\sigma} m_{\sigma\beta\gamma} - m_{\alpha\sigma\gamma} d_{\sigma\beta} - m_{\alpha\beta\sigma} d_{\sigma\gamma} = f_{\alpha\beta\gamma}. \qquad (22.35)$$

Функция (34) отлична от нуля только в том случае, если t_1 больше как t_2, так и t_3. Если ввести функцию $H_{123} = F_{123}\eta(t_{23})$, которая в силу (34) равна

$$H_{123} = m_{123} \hat{V}_1(t_{12}) \hat{V}_3(t_{13}) \eta(t_{23}) - \hat{V}_1(t_{12}) m_{123} \hat{V}_3(t_{23}), \qquad (22.36)$$

то она будет отлична от нуля только в области $t_1 \geqslant t_2 \geqslant t_3$. При помощи функции (36) формула (32) записывается так:

$$\beta^2 \langle B_1,\ B_2,\ B_3 \rangle = P_{123} \{[H_{\alpha_1\gamma\delta}(t_1,\ t_2,\ t_3) +$$
$$+ \varepsilon_{\alpha_1}\varepsilon_{\alpha_2}\varepsilon_{\alpha_3} H_{\alpha_1\gamma\delta}(-t_1,\ -t_2,\ -t_3)]\, r_{\gamma\alpha_2} r_{\delta\alpha_3}\} -$$
$$- P_{123}\left[(\hat{V}(t_{12})\hat{R})_{\alpha_1\beta}\, s_{\beta\gamma\delta} r_{\gamma\alpha_2} (\hat{V}(t_{23})\hat{R})_{\delta\alpha_3}\right], \qquad (22.37)$$

где P_{123} теперь обозначает сумму по всем перестановкам индексов 1, 2, 3, содержащую шесть членов. Если в (37) положить $t_1 > t_2 > t_3$, то учитывая, что функции

$$(\hat{V}(t_{12})\hat{R})_{\alpha_1\beta}\, s_{\beta\gamma\delta} r_{\gamma\alpha_2} (\hat{V}(t_{23})\hat{R})_{\delta\alpha_3},$$

как и (36), отличны от нуля лишь при $t_1 \geqslant t_2 \geqslant t_3$, получаем

$$\beta^2 \langle B_{\alpha_1}(t_1),\ B_{\alpha_2}(t_2),\ B_{\alpha_3}(t_3) \rangle =$$
$$= [H_{\alpha_1\gamma\delta}(t_1,\ t_2,\ t_3)\, r_{\delta\alpha_3} + \varepsilon_{\alpha_1}\varepsilon_{\alpha_2}\varepsilon_{\alpha_3} H_{\alpha_3\gamma\delta}(-t_3,\ -t_2,\ -t_1)\, r_{\delta\alpha_1} -$$
$$- V_{\alpha_1\rho}(t_{12})\, r_{\rho\beta} s_{\beta\gamma\delta} V_{\delta\sigma}(t_{23})\, r_{\sigma\alpha_3}]\, r_{\gamma\alpha_2}. \qquad (22.38)$$

Систему линейных уравнений (35), служащую для определения входящей в (34) матрицы $m_{\alpha\beta\gamma}$, можно решать, в частности, приводя матрицу $d_{\alpha\beta}$ к диагональному виду. Заметим, что формула (38) может быть получена при помощи кинетического уравнения, описывающего данный марковский процесс $B(t)$.

3. Другой подход к задаче определения двойных и тройных корреляторов. Импедансный метод. Вместо описанного выше метода определения корреляторов, основанного на предварительном вычислении адмитансов, может быть применен другой метод, который приводит к результату более коротким путем. Перейдем к его рассмотрению.

Сделаем замену переменных: введем величины A'_α (являющиеся функциями от A), определяемые требованием, чтобы производная по A'_α от свободной энергии $F'(A') = F(A(A'))$ равнялась A_α:

$$\partial F'(A')/\partial A'_\alpha = A_\alpha. \tag{22.39}$$

Производя в (39) дифференцирование по правилу дифференцирования сложной функции, получаем

$$\frac{\partial F}{\partial A_\beta}\frac{\partial A_\beta}{\partial A'_\alpha} = A_\alpha. \tag{22.40}$$

В однокомпонентном случае это уравнение легко разрешить относительно $\partial A'_\alpha/\partial A_\beta = \partial A'_1/\partial A_1$ и найти $dA'_1/dA_1 = A_1^{-1}\,\partial F/\partial A_1$. Подставляя сюда однокомпонентный вариант формулы (2), будем иметь

$$dA'_1/dA_1 = r_{11}^{-1} + {}^1/_2 s_{111}A_1.$$

Интегрируя это выражение, находим

$$A'_1(A_1) = r_{11}^{-1}A_1 + {}^1/_4 s_{111}A_1^2.$$

Многокомпонентное обобщение этой формулы таково:

$$A'_\alpha(A) = r_{\alpha\beta}^{-1}A_\beta + {}^1/_4 s_{\alpha\beta\gamma}A_\beta A_\gamma. \tag{22.41}$$

Разрешая это уравнение относительно A, имеем

$$A_\beta(A') = r_{\beta\alpha}(A'_\alpha - {}^1/_4 s_{\alpha\gamma\delta}r_{\gamma\rho}r_{\delta\sigma}A'_\rho A'_\sigma) + O((A')^3).$$

Следовательно,

$$\partial A_\beta/\partial A'_\alpha = r_{\beta\alpha} - {}^1/_2 r_{\beta\sigma}s_{\sigma\gamma\delta}r_{\gamma\rho}r_{\delta\alpha}A'_\rho =$$
$$= r_{\beta\alpha} - {}^1/_2 r_{\beta\sigma}s_{\sigma\gamma\delta}A_\gamma r_{\delta\alpha} + O(A^2). \tag{22.42}$$

Подставляя (42) и (2) в (40), нетрудно убедиться в том, что равенство (40) выполняется. Тем самым многокомпонентная формула (41) в рамках выбранного приближения подтверждается.

Найдем производную от A'_α по времени. В силу (41) имеем

$$\dot{A}'_\alpha = (r_{\alpha\beta}^{-1} + {}^1/_2 s_{\alpha\beta\gamma}A_\gamma)\,\dot{A}_\beta. \tag{22.42a}$$

Подставим сюда равенство (1), где x нужно выразить через A:

$$x_\alpha = \partial F(A_\alpha)/\partial A_\alpha = r_{\alpha\beta}^{-1}A_\beta + {}^1/_2 s_{\alpha\beta\gamma}A_\beta A_\gamma.$$

Учитывая обозначения (5) и (13), получаем

$$\dot{A}'_\alpha = (r_{\alpha\beta}^{-1} + {}^1/_2 s_{\alpha\beta\gamma}A_\gamma)(-d_{\beta\rho}A_\rho + {}^1/_2 f_{\beta\rho\sigma}A_\rho A_\sigma) =$$
$$= -r_{\alpha\beta}^{1}d_{\beta\rho}A_\rho + {}^1/_2(r_{\alpha\beta}^{-1}f_{\beta\rho\sigma} - s_{\alpha\beta\rho}d_{\beta\sigma})A_\rho A_\sigma. \tag{22.43}$$

Это уравнение можно рассматривать как другой вариант уравнения (1). В самом деле, здесь вместо A взяты эквивалентные переменные A'. Для этих переменных согласно (39) A играют роль сил x', сопряженных с A'; $-r^{-1}_{\alpha\beta}d_{\beta\rho}$ можно интерпретировать как $l'_{\alpha,\,\rho}$, а $r^{-1}_{\alpha\beta}f_{\beta\rho\sigma} - (s_{\alpha\beta\rho}d_{\beta\sigma} + s_{\alpha\beta\sigma}d_{\beta\rho})/2$ — как $l'_{\alpha,\,\rho\sigma}$.

Введем теперь внешние силы в уравнение (43), в котором они пока отсутствуют, но сделаем это не по рецепту (3). Предварительно заметим, что $\dot{A}'_\alpha$ имеет характер силы, сопряженной с параметром

$$\tilde{A}_\alpha = \int A_\alpha(t)\,dt. \tag{22.44}$$

Здесь стоит неопределенный интеграл.

В самом деле, согласно (39) A' и A являются термодинамически сопряженными параметрами и их произведение $A'A$ имеет смысл энергии. Поэтому $\dot{A}'\tilde{A}$ также имеет смысл энергии, и эти параметры, следовательно, являются сопряженными. То, что $\dot{A}'$ имеет смысл силы, сопряженной с $\tilde{A}$, особенно хорошо видно на примерах (см., скажем, пп. 23.1, 23.4). Введем теперь в (43) внешние силы $\tilde{h}_\alpha$, сопряженные с $\tilde{A}_\alpha$, поставив их рядом с $\dot{A}'_\alpha$:

$$\dot{A}'_\alpha - \tilde{h}_\alpha = -r^{-1}_{\alpha\beta}d_{\beta\rho}A_\rho + {}^1/_2\,(r^{-1}_{\alpha\beta}f_{\beta\rho\sigma} - s_{\alpha\beta\rho}d_{\beta\sigma})\,A_\rho A_\sigma. \tag{22.45}$$

Знак перед $\tilde{h}_\alpha$ в (45) взят таким, чтобы в стабильном состоянии (хотя бы при малых силах) вектор A_α был направлен примерно в ту же сторону, что и вектор $\tilde{h}_\alpha$. В самом деле, из (45), полагая $\dot{A}' = 0$, в линейном приближении получаем $r^{-1}_{\alpha\beta}\,d_{\beta\rho}A_\rho = \tilde{h}_\alpha$. Следовательно, скалярное произведение векторов A_α и $\tilde{h}_\alpha$ равно

$$A_\alpha\tilde{h}_\alpha = r^{-1}_{\alpha\beta}d_{\beta\rho}A_\alpha A_\rho = -l_{\alpha,\,\beta}r^{-1}_{\alpha\sigma}r^{-1}_{\beta\rho}A_\sigma A_\rho =$$
$$= -{}^1/_2\,(l_{\alpha,\,\beta} + l_{\beta,\,\alpha})\,r^{-1}_{\alpha\sigma}r^{-1}_{\beta\rho}A_\sigma A_\rho$$

(учтено (5)). Используя (10.10), отсюда можно получить

$$A_\alpha\tilde{h}_\alpha = (2kT)^{-1}\,l_{\alpha\beta}r^{-1}_{\alpha\sigma}r^{-1}_{\beta\rho}A_\sigma A_\rho.$$

Правая часть положительна на том же основании, на каком отрицательна правая часть равенства (14.3). Следовательно, $A_\alpha\tilde{h}_\alpha > 0$. Это свидетельствует об указанном выше направлении вектора A_α. Аналогичное правило направления смещения при действии сил имеется и при введении сил способом (3).

В силу (22.42а) равенству (45) можно придать вид

$$(r^{-1}_{\alpha\beta} + {}^1/_2 s_{\alpha\beta\rho}A_\rho)\,\dot{A}_\beta + r^{-1}_{\alpha\beta}d_{\beta\rho}A_\rho -$$
$$- {}^1/_2\,(r^{-1}_{\alpha\beta}f_{\beta\rho\sigma} - s_{\alpha\beta\rho}d_{\beta\sigma})\,A_\rho A_\sigma = \tilde{h}_\alpha. \tag{22.46}$$

По отношению к параметру (44) параметр A_α является потоком $\tilde{J}_\alpha = \dot{\tilde{A}}_\alpha = A_\alpha$. Учитывая это, а также записывая p вместо производной по времени, будем иметь уравнение

$$r^{-1}_{\alpha\beta}\,(p\delta_{\beta\rho} + d_{\beta\rho})\,\tilde{J}_\rho - {}^1/_2 r^{-1}_{\alpha\beta}f_{\beta\rho\sigma}\tilde{J}_\rho\tilde{J}_\sigma +$$
$$+ {}^1/_2 s_{\alpha\beta\rho}\tilde{J}_\rho\,(p\delta_{\beta\sigma} + d_{\beta\sigma})\,\tilde{J}_\sigma = \tilde{h}_\alpha. \tag{22.47}$$

Это уравнение является частным случаем равенства (20.5). В результате сопоставления (47) и (20.5) находим линейный и квадратичный импедансы

$$\tilde{Z}_{\alpha_1\,\alpha_2}(t_1,\ t_2) = r^{-1}_{\alpha_1\beta}(-p_2\delta_{\beta\alpha_2} + d_{\beta\alpha_2})\,\delta(t_1 - t_2),$$

$$\tilde{Z}_{\alpha_1,\,\alpha_2,\,\alpha_3}(t_1,\ t_2,\ t_3) = \{-r^{-1}_{\alpha_1\beta}f_{\beta\alpha_2\alpha_3} + {}^1/_2 s_{\alpha_1\beta\alpha_3}(-p_2\delta_{\beta\alpha_2} + d_{\beta\alpha_2}) + \\ + {}^1/_2 s_{\alpha_1\beta\alpha_2}(-p_3\delta_{\beta\alpha_3} + d_{\beta\alpha_3})\}\,\delta(t_1,\ t_2,\ t_3). \quad (22.48)$$

Зная импедансы, можно по формулам

$$Y_{1,\ 2} = Z^{-1}_{1,\ 2}, \quad Y_{1,\,23} = Y_1 Z_{1,\,23} Y_2 Y_3, \qquad (22.49)$$

которые эквивалентны первым двум формулам (20.4), найти соответствующие адмитансы.

Применяя (49), из первой формулы (48), которую можно записать в виде $\tilde{\tilde{Z}}(\omega_1,\ \omega_2) = \hat{R}^{-1}(i\omega_2\hat{I} + \hat{D})\,\delta(\omega_1 + \omega_2)$, получаем

$$\tilde{Y}_{1,\ 2} = ((i\omega_1\hat{I} + \hat{D})^{-1}\hat{R})_{\alpha_1\alpha_2}\,\delta(\omega_1 + \omega_2), \qquad (22.50)$$

а второе равенство (48) дает

$$\tilde{Y}_{1,\,23} = (2\pi)^{-1/2}(i\omega_1 + \hat{D})^{-1}_{\alpha_1\beta}\{f_{\beta\gamma\delta}((-i\omega_2 + \hat{D})^{-1}\hat{R})_{\gamma\alpha_2} \times \\ \times((-i\omega_3 + \hat{D})^{-1}\hat{R})_{\delta\alpha_3} - {}^1/_2 r_{\alpha_1\beta}s_{\beta\gamma\delta}[r_{\gamma\alpha_2}((-i\omega_3 + \hat{D})^{-1}\hat{R})_{\delta\alpha_3} + \\ + ((-i\omega_2 + \hat{D})^{-1}\hat{R})_{\gamma\alpha_2} r_{\delta\alpha_3}]\}\,\delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3). \quad (22.51)$$

Теперь для отыскания коррелятора $\langle\tilde{J}_1,\ \tilde{J}_2,\ \tilde{J}_3\rangle \equiv \langle B_1,\ B_2,\ B_3\rangle$ остается использовать ФДС (17.49) в неквантовом варианте, т. е. соотношение

$$\beta^2 Y_{123} = P_{(123)}(Y_{1,\,23} - Y^{\text{в}}_{1,\,23}).$$

По этой формуле, учитывая (51), получаем

$$\beta^2\langle B_1,\ B_2,\ B_3\rangle = \\ = (2\pi)^{-1/2}P_{(123)}\{(i\omega_1 + \hat{D}_1)^{-1}f_{123}(-i\omega_2 + \hat{D}_2)^{-1}\hat{R}_2(-i\omega_3 + \hat{D}_3)^{-1}\hat{R}_3 - \\ - \tilde{\varepsilon}_1\tilde{\varepsilon}_2\tilde{\varepsilon}_3(-i\omega_1 + \hat{D}_1)^{-1}f_{123}(i\omega_2 + \hat{D}_2)^{-1}\hat{R}_2(i\omega_3 + \hat{D}_3)^{-1}\hat{R}_3 - \\ - {}^1/_2 P_{23}[N_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}(\omega_1,\ \omega_2,\ \omega_3) - \\ - \tilde{\varepsilon}_1\tilde{\varepsilon}_2\tilde{\varepsilon}_3 N_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}(-\omega_1,\ -\omega_2,\ -\omega_3)]\}\,\delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3), \quad (22.52)$$

где обозначено

$$N_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}(\omega_1,\ \omega_2,\ \omega_3) = (i\omega_1 + \hat{D}_1)^{-1}\hat{R}_1 s_{123}\hat{R}_2(-i\omega_3 + \hat{D}_3)^{-1}\hat{R}_3. \qquad (22.53)$$

Первый член в правой части (52) в фигурных скобках совпадает с соответствующим членом в (31). Второй член также совпадает с членом (31), поскольку $\tilde{\varepsilon}_\alpha = -\varepsilon_\alpha$ (это значит, что A_α и параметр (44) имеют противоположные временные четности).

Нетрудно убедиться, что сумма остальных членов в (52) и (31), в свою очередь, совпадает. В самом деле, учитывая вторую формулу (25) и равенство $\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3 s_{123} = s_{123}$, нетрудно получить

$$-\tilde{\varepsilon}_{\alpha_1}\tilde{\varepsilon}_{\alpha_2}\tilde{\varepsilon}_{\alpha_3} N_{\alpha_3\alpha_2\alpha_1}(-\omega_3, -\omega_2, -\omega_1) =$$

$$= \varepsilon_2\varepsilon_3(-i\omega_3 + \widehat{D}_3)^{-1}\widehat{R}_3 s_{123}\widehat{R}_2(i\omega_1 + \widehat{D}_1)^{-1}\widehat{R}_1\varepsilon_1 =$$

$$= \widehat{R}_3\left(-i\omega_3 + \widehat{D}_3^{\text{т}}\right)^{-1}\varepsilon_3 s_{123}\varepsilon_2\varepsilon_1\widehat{R}_2\widehat{R}_1\left(i\omega_1 + \widehat{D}_1^{\text{т}}\right)^{-1} =$$

$$= (i\omega_1 + \widehat{D}_1)^{-1}\widehat{R}_1 s_{123}\widehat{R}_2(-i\omega_3 + \widehat{D}_3)^{-1}\widehat{R}_3,$$

т. е.

$$-\tilde{\varepsilon}_{\alpha_1}\tilde{\varepsilon}_{\alpha_2}\tilde{\varepsilon}_{\alpha_3} N_{\alpha_3\alpha_2\alpha_1}(-\omega_3, -\omega_2, -\omega_1) = N_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}(\omega_1, \omega_2, \omega_3). \qquad (22.54)$$

Сумма же $P_{(123)}(P_{13}N_{123})$ есть не что иное, как сумма $P_{123}N_{123}$ по всем перестановкам.

Итак, при помощи импедансов $\check{Z}_{12}$, $\check{Z}_{123}$ мы получили тот же самый тройной коррелятор, что и при помощи вычисленных в п. 1 адмитансов. В дальнейшем будем применять именно импедансный метод, требующий меньших вычислений.

Этим методом нетрудно определить производную

$$\widetilde{Y}_{12.\,3} = \delta\langle\widetilde{J}_1, \widetilde{J}_2\rangle/\delta\bar{h}_3 = \delta\langle B_1, B_2\rangle/\delta\bar{h}_3 \text{ при } \bar{h} \equiv 0$$

от двойного коррелятора по силам. Для этого следует использовать ФДС (17.68). Принимая во внимание (51), немедленно получаем

$$\beta\widetilde{Y}_{12,\,3} =$$

$$= (2\pi)^{-1/2}\{P_{12}[(i\omega_1 + \widehat{D}_1)^{-1} f_{123}(-i\omega_2 + \widehat{D}_2)^{-1}\widehat{R}_2(-i\omega_3 + \widehat{D}_3)^{-1}\widehat{R}_3] +$$

$$+ \varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3(-i\omega_3 + \widehat{D}_3)^{-1} f_{321}(i\omega_2 + \widehat{D}_2)^{-1}\widehat{R}_2(i\omega_1 + \widehat{D}_1)^{-1}\widehat{R}_1 -$$

$$- {}^1/_2 P_{12}(2N_{123} + N_{132})\}\,\delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3). \qquad (22.55)$$

Здесь использовано равенство (54). На этом вычисление трехиндексных функций закончено.

4. Определение четверного коррелятора. Его диссипационно-определяемая часть. В предположении отсутствия квадратичных эффектов феноменологическое уравнение в рамках линейно-кубического приближения имеет вид

$$\dot{A}_{\varkappa} = -d_{\alpha\beta}A_\beta + {}^1/_6 f_{\alpha\beta\gamma\delta}A_\beta A_\gamma A_\delta. \qquad (22.56)$$

Свободная энергия в том же приближении представляется в виде

$$F(A) = {}^1/_2 r^{-1}_{\alpha\beta}A_\alpha A_\beta + {}^1/_{24} s_{\alpha\beta\gamma\delta}A_\alpha A_\beta A_\gamma A_\delta. \qquad (22.57)$$

Если формулой

$$A'_\alpha(A) = r^{-1}_{\alpha\beta}A_\beta + {}^1/_{18} s_{\alpha\beta\gamma\delta}A_\beta A_\gamma A_\delta \qquad (22.58)$$

ввести параметры A'_α, то, как легко проверить, в рамках выбранного приближения они будут удовлетворять равенству (39). Используя (58) и (57), получаем

$$\dot{A}'_\alpha = (r^{-1}_{\alpha\beta} + {}^1/_6 s_{\varkappa\beta\gamma\delta}A_\gamma A_\delta)(-d_{\beta\rho}A_\rho + {}^1/_6 f_{\beta\rho\sigma\tau}A_\rho A_\sigma A_\tau) =$$

$$= -r^{-1}_{\alpha\beta}d_{\beta\gamma}A_\gamma + {}^1/_6(r^{-1}_{\alpha\beta}f_{\beta\gamma\delta\rho} - s_{\alpha\beta\gamma\delta}d_{\beta\rho})A_\gamma A_\delta A_\rho + \cdots \qquad (22.59)$$

Как и в предыдущем пункте, $\dot{A}'_\alpha$ имеет смысл силы, сопряженной с параметром (44). Вводя внешнюю силу, сопряженную с этим параметром, получаем уравнение

$$\dot{A}'_\alpha - \tilde{h}_\alpha = -r^{-1}_{\alpha\beta} d_{\beta\gamma} A_\gamma + {}^1\!/_6 \left(r^{-1}_{\alpha\beta} f_{\beta\gamma\delta\rho} - s_{\alpha\beta\gamma\delta} d_{\beta\rho} \right) A_\gamma A_\rho A_\rho \tag{22.60}$$

или, если сюда подставить (58) и поменять A_α на $\tilde{J}_\alpha$, а d/dt на p,

$$\tilde{h}_\alpha = r^{-1}_{\alpha\beta} (p\delta_{\beta\gamma} + d_{\beta\gamma}) \tilde{J}_\gamma - {}^1\!/_6 r^{-1}_{\alpha\sigma} f_{\sigma\beta\gamma\delta} \tilde{J}_\beta \tilde{J}_\gamma \tilde{J}_\delta + \\ + {}^1\!/_6 s_{\alpha\beta\gamma\delta} \tilde{J}_\gamma \tilde{J}_\delta (p\delta_{\beta\rho} + d_{\beta\rho}) \tilde{J}_\rho. \tag{22.61}$$

Сравнивая это равенство с равенством (20.5), записанным для переменных с волной $\tilde{h}$, $\tilde{J}$, $\tilde{Z}$, ..., получаем, кроме указанного в (48) линейного импеданса, кубический импеданс

$$\tilde{Z}_{1,\ 234} = \{ -r^{-1}_{\alpha_1\beta} f_{\beta\alpha_2\alpha_3\alpha_4} + \\ + {}^1\!/_3 P_{(234)} s_{\alpha_1\beta\alpha_3\alpha_4} (-p_2 \hat{I} + \hat{D})_{\beta\alpha_2} \} \, \delta(t_1,\ t_2,\ t_3,\ t_4) \tag{22.62}$$

(временная форма) или

$$Z_{\alpha_1,\ \alpha_2\alpha_3\alpha_4}(\omega_1,\ \ldots,\ \omega_4) = \\ = (2\pi)^{-1} \{ -r^{-1}_{\alpha_1\beta} f_{\beta\alpha_2\alpha_3\alpha_4} + {}^1\!/_3 P_{(234)} s_{\alpha_1\beta\alpha_3\alpha_4} (i\omega_2 \hat{I} + \hat{D})_{\beta\alpha_2} \} \times \\ \times \delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4) \tag{22.63}$$

(спектральная форма). Здесь произведена симметризация (по индексам 2, 3, 4) несимметричного члена. Теперь по формуле

$$Y_{1,\,234} = -Y_1 Z_{1,\,234} Y_2 Y_3 Y_4,$$

получаемой из третьей формулы (20.4) при $Z_{1,\ 23} = 0$, находим при помощи (50) и (63) соответствующий адмитанс

$$\tilde{Y}_{1,\ 234} = (2\pi)^{-1} (i\omega_1 + \hat{D}_1)^{-1} \times \\ \times \{ f_{1234} (-i\omega_2 + \hat{D}_2)^{-1} \hat{R}_2 (-i\omega_3 + \hat{D}_3)^{-1} \hat{R}_3 (-i\omega_4 + \hat{D}_4)^{-1} \hat{R}_4 - \\ - {}^1\!/_3 P_{(234)} [\hat{R}_1 s_{1234} \hat{R}_2 (-i\omega_3 + \hat{D}_3)^{-1} \hat{R}_3 (-i\omega_4 + \hat{D}_4)^{-1} \hat{R}_4] \} \times \\ \times \delta(\omega_1 + \cdots + \omega_4). \tag{22.64}$$

Далее, применяя третью формулу (18.77), можно найти диссипационно-определяемую часть четверного коррелятора $\langle \tilde{J}_1,\ \ldots,\ \tilde{J}_4 \rangle = \langle B_1,\ \ldots,\ B_4 \rangle$. Получаем

$$\beta^3 \langle B_1,\ B_2,\ B_3,\ B_4 \rangle^{(1)} = (2\pi)^{-1} P_{(1234)} \{ (i\omega_1 + \hat{D}_1)^{-1} f_{1234} \times \\ \times (-i\omega_2 + \hat{D}_2)^{-1} \hat{R}_2 (-i\omega_3 + \hat{D}_3)^{-1} \hat{R}_3 (-i\omega_4 + \hat{D}_4)^{-1} \hat{R}_4 + \\ + \varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3\varepsilon_4 (-i\omega_1 + \hat{D}_1)^{-1} f_{1234} (i\omega_2 + \hat{D}_2)^{-1} \hat{R}_2 (i\omega_3 + \hat{D}_3)^{-1} \hat{R}_3 \times \\ \times (i\omega_4 + \hat{D}_4)^{-1} \hat{R}_4 - {}^1\!/_3 P_{(234)} (N_{1234} + \bar{N}_{4321}) \} \, \delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4), \tag{22.65}$$

где

$$N_{1234} = (i\omega_1 + \widehat{D}_1)^{-1}\,\widehat{R}_1\widehat{R}_2 s_{1234}\,(-i\omega_3 + \widehat{D}_3)^{-1}\,\widehat{R}_3\,(-i\omega_4 + \widehat{D}_4)^{-1}\,\widehat{R}_4, \tag{22.66}$$

$$\overline{N}_{4321} = \left(i\omega_4 + \widehat{D}_4\right)^{-1}\widehat{R}_4\left(i\omega_3 + \widehat{D}_3\right)^{-1}\widehat{R}_3 s_{1234}\widehat{R}_2\left(-i\omega_1 + \widehat{D}_1\right)^{-1}\widehat{R}_1 = N^{\text{в}}_{1234}.$$

5. Диссипационно-неопределяемые функции $\widetilde{Z}^{(2)}_{12,\,34}$, $\widetilde{Y}^{(2)}_{12,\,34}$. Четырехвременный коррелятор определяется не только импедансом (62), но и диссипационно-неопределяемой функцией $\widetilde{Z}^{(2)}_{12,\,34}$, которая согласно первым формулам (21.48) в неквантовом случае обладает такими свойствами симметрии:

$$\widetilde{Z}^{(2)}_{12,\,34} = \widetilde{Z}^{(2)}_{21,\,34} = \widetilde{Z}^{(2)}_{12,\,43} = \left(\widetilde{Z}^{(2)}_{34,\,12}\right)^{\text{в}}. \tag{22.67}$$

Функция $Z^{(2)}_{12,\,34}$ по формуле

$$Y^{(2)}_{12,\,34} = Y_1 Y_2 Z^{(2)}_{12,\,34} Y_3 Y_4, \tag{22.68}$$

которая эквивалентна (21.36), определяет диссипационно-неопределяемую часть функции $Y_{12,\,34} = \delta^2\langle B_1,\ B_2\rangle/\delta h_3\delta h_4$ при $h \equiv 0$. Если известна $\widetilde{Y}^{(2)}_{12,\,34}$, то по третьей формуле (18.76) можно найти диссипационно-неопределяемую часть коррелятора

$$\beta^2\left\langle \tilde{J}_1,\ \tilde{J}_2,\ \tilde{J}_3,\ \tilde{J}_4\right\rangle^{(2)} = P_{(234)}\left(\widetilde{Y}^{(2)}_{12,\,34} + \widetilde{Y}^{(2)}_{23,\,41}\right). \tag{22.69}$$

Найдем функцию $\widetilde{Z}^{(2)}_{12,\,34}$ в рассматриваемом случае. В п. 3 указывалось, что A_α играет роль силы x'_α, сопряженной с A'_α. Поэтому уравнение (59), т. е. уравнение

$$\dot{A}'_\alpha = l'_{\alpha,\,\beta}A_\beta + {}^1/_6\, l'_{\alpha,\,\beta\gamma\delta}A_\beta A_\gamma A_\delta, \tag{22.70}$$

где обозначено

$$l'_{\alpha,\,\beta} = -r^{-1}_{\alpha\gamma}d_{\gamma\beta},\quad l'_{\alpha,\,\beta\gamma\delta} = r^{-1}_{\alpha\sigma}f_{\sigma\beta\gamma\delta} -$$
$$- {}^1/_3\left(s_{\alpha\sigma\gamma\delta}d_{\sigma\beta} + s_{\alpha\beta\sigma\delta}d_{\sigma\gamma} + s_{\alpha\beta\gamma\sigma}d_{\sigma\delta}\right), \tag{22.71}$$

есть частный случай уравнения (11.5) при функции (11.31). Применяя марковские ФДС (10.9) и (10.23), находим флуктуационные коэффициенты

$$l'_{\alpha\beta} = -2kT\vartheta^+_{\alpha\beta}l'_{\alpha,\,\beta},$$
$$l'_{\alpha\beta,\,\gamma\delta} = kT\left(-l'_{\alpha,\,\beta\gamma\delta} - l'_{\beta,\,\alpha\gamma\delta} + c_{\alpha\beta,\,\gamma\delta}\right).$$

Здесь $c_{\alpha\beta,\,\gamma\delta}$ — диссипационно-неопределяемая матрица, обладающая свойством (10.22) и симметрией по индексам α и β (а также по γ и δ). Используя (11.35), теперь можно восстановить коэффициент кинетического уравнения:

$$K_{\alpha\beta}(B') = l'_{\alpha\beta} + {}^1/_2 kT\left(-l'_{\alpha,\,\beta\gamma\delta} - l'_{\beta,\,\alpha\gamma\delta} + c_{\alpha\beta,\,\gamma\delta}\right)B_\gamma B_\delta. \tag{22.72}$$

Строго говоря, согласно (11.35) вместо $B_\gamma B_\delta$ следовало бы писать $B_\gamma B_\delta - kT\,\partial B_\gamma/\partial B'_\delta$. Однако второй член относительно мал, и мы им пренебрегаем.

Запишем теперь стохастическое уравнение (см. приложение 7, уравнение (П7.3)), соответствующее уравнению (70). Игнорируя (благодаря малости шума) разницу между симметризованным стохастическим уравнением и уравнением в смысле Ито, будем иметь

$$\dot{B}'_\alpha = l'_{\alpha,\,\beta} B_\beta + {}^1/_6 l'_{\alpha,\,\beta\gamma\delta} B_\beta B_\gamma B_\delta + \sum_s \sigma_\alpha^{(s)}(B)\,\xi^{(s)}, \tag{22.73}$$

причем в силу (П7.5)

$$K_{\alpha\beta}(B) = \sum_s D_2^{(s)} \sigma_\alpha^{(s)}(B)\,\sigma_\beta^{(s)}(B). \tag{22.74}$$

Совершая в (73) переход, аналогичный переходу от (60) к (61), получаем

$$r^{-1}_{\alpha\beta}(p\delta_{\beta\gamma} + d_{\beta\gamma})\,\tilde{J}_\gamma - {}^1/_6 r^{-1}_{\alpha\sigma} f_{\sigma\beta\gamma\delta} \tilde{J}_\beta \tilde{J}_\gamma \tilde{J}_\delta +$$
$$+ {}^1/_6 s_{\alpha\sigma\gamma\delta}(p\delta_{\sigma\beta} + d_{\sigma\beta})\,\tilde{J}_\beta \tilde{J}_\gamma \tilde{J}_\delta = \sum_s \sigma_\alpha^{(s)}(\tilde{J})\,\xi^{(s)}$$

или, если учесть (62),

$$\tilde{Z}_{1,\,2}\tilde{J}_2 + {}^1/_6 \tilde{Z}_{1,\,234} \tilde{J}_2 \tilde{J}_3 \tilde{J}_4 = \sum_s \sigma_{\alpha_1}^{(s)}(\tilde{J})\,\xi^{(s)}(t_1).$$

Это уравнение есть не что иное, как уравнение (21.4), т. е. уравнение

$$\mathscr{E}_1 + h_1 = Z_{1,\,2} J_2 + {}^1/_6 Z_{1,\,234} J_2 J_3 J_4, \tag{22.75}$$

взятое при нулевых внешних силах. Следовательно, входящие в (21.4) стохастические силы $\mathscr{E}$ в данном случае имеют вид

$$\mathscr{E}_\alpha(t) = \sum_s \sigma_\alpha^{(s)}(\tilde{J})\,\xi^{(s)}(t). \tag{22.76}$$

Предполагая здесь $\tilde{J}$ и $\xi^{(s)}$ статистически независимыми, т. е. рассматривая равенство (76) до подстановки его в уравнение (75), можно найти корреляторы (20.68), т. е. вычислить функции $Z_{1,\,\ldots,\,m\,\ldots}$. В частности, при учете (74) получаем

$$\langle \mathscr{E}_1,\ \mathscr{E}_2 \rangle_{\tilde{J}} = K_{\alpha_1\alpha_2}(\tilde{J}) = \tilde{Z}_{12} + {}^1/_6 \tilde{Z}_{12,\,34} \tilde{J}_3 \tilde{J}_4.$$

Подставляя сюда (72), а также (71), находим

$$\beta\tilde{Z}_{\alpha\beta,\,\gamma\delta}(t_1,\ t_2,\ t_3,\ t_4) =$$
$$= (-l'_{\alpha,\,\beta\gamma\delta} - l'_{\beta,\,\alpha\gamma\delta} + c_{\alpha\beta,\,\gamma\delta})\,\delta(t_1,\ t_2,\ t_3,\ t_4) =$$
$$= [-r^{-1}_{\alpha\sigma} f_{\sigma\beta\gamma\delta} - r^{-1}_{\beta\sigma} f_{\sigma\alpha\gamma\delta} + {}^1/_3 (s_{\alpha\sigma\gamma\beta} d_{\sigma\delta} + s_{\beta\sigma\gamma\delta} d_{\sigma\alpha} +$$
$$+ 2s_{\alpha\beta\sigma\delta} d_{\sigma\gamma} + 2s_{\alpha\beta\gamma\sigma} d_{\sigma\delta}) + c_{\alpha\beta,\,\gamma\delta}]\,\delta(t_1,\ t_2,\ t_3,\ t_4)$$

или в спектральной форме

$$\beta\tilde{Z}_{12,\,34} = (2\pi)^{-1} [-P_{12} r^{-1}_{\alpha_1\sigma} f_{\sigma\alpha_2\alpha_3\alpha_4} + {}^1/_3 (P_{12} s_{\alpha_1\sigma\alpha_3\alpha_4} d_{\sigma\alpha_2} +$$
$$+ 2P_{34} s_{\alpha_1\alpha_2\sigma\alpha_4} d_{\sigma\alpha_3}) + c_{\alpha\beta,\,\gamma\delta}]\,\delta(\omega_1 + \cdots + \omega_4).$$

Теперь учтем равенство $Z^{(2)}_{12,\,34} = Z_{12,\,34} - Z^{(1)}_{12,\,34}$, которое в силу первой формулы (21.47) эквивалентно равенству

$$\beta Z^{(2)}_{12,\,34} = \beta Z_{12,\,34} - Z_{12,\,34} - Z_{2,\,134}. \tag{22.77}$$

Используя также (63), будем иметь

$$\beta\tilde{Z}^{(2)}_{12,\,34} = (2\pi)^{-1}\,[c_{\alpha\beta,\,\gamma\delta} - {}^1/_3 s_{1234}\,(i\omega_1 + i\omega_2 + 2i\omega_3 + 2i\omega_4)] \times$$
$$\times\,\delta\,(\omega_1 + \cdots + \omega_4) =$$
$$= (2\pi)^{-1}\,[c_{\alpha\beta,\,\gamma\delta} + {}^1/_6 s_{1234}\,(i\omega_1 + i\omega_2 - i\omega_3 - i\omega_4)]\,\delta\,(\omega_1 + \cdots + \omega_4).$$

Нетрудно проверить, что последнее выражение можно записать так:

$$\beta\tilde{Z}^{(2)}_{12,\,34} = (2\pi)^{-1}\,[q_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4} - {}^1/_6 P_{12} r^{-1}_{\alpha_2\beta}\,(-i\omega_2\delta_{\beta\gamma} + d_{\beta\gamma})\, r_{\gamma\delta} s_{\alpha_1\delta\alpha_3\alpha_4} -$$
$$- {}^1/_6 P_{34} s_{\alpha_1\alpha_2\beta\alpha_4}\,(i\omega_3\delta_{\beta\alpha_3} + d_{\beta\alpha_3})]\,\delta\,(\omega_1 + \cdots + \omega_4), \qquad (22.78)$$

где обозначено

$$q_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4} =$$
$$= c_{\alpha_1\alpha_2,\,\alpha_3\alpha_4} + {}^1/_6\,(P_{12} r^{-1}_{\alpha_2\beta} d_{\beta\gamma} r_{\gamma\delta} s_{\alpha_1\delta\alpha_3\alpha_4} + P_{34} s_{\alpha_1\alpha_2\beta\alpha_4} d_{\beta\alpha_3}). \qquad (22.79)$$

В силу первого равенства (25) и равенства $\varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma\varepsilon_\delta s_{\alpha\beta\gamma\delta} = s_{\alpha\beta\gamma\delta}$, матрица (79) обладает теми же свойствами симметрии (см. (10.22)), что и $c_{\alpha\beta,\,\gamma\delta}$. Учитывая это, легко убедиться, что функция (78), удовлетворяет равенствам (67).

Теперь, используя (78), по формуле (68) можно получить

$$\beta\tilde{Y}^{(2)}_{12,\,34} = (2\pi)^{-1}\{(i\omega_1 + \hat{D}_1)^{-1}\hat{R}_1\,(i\omega_2 + \hat{D}_2)^{-1}\hat{R}_2 q_{1234}\,(-i\omega_3 + \hat{D}_3)^{-1}\hat{R}_3 \times$$
$$\times (-i\omega_4 + \hat{D}_4)^{-1}\,\hat{R}_4 - {}^1/_6 P_{12}\,(i\omega_1 + \hat{D}_1)^{-1}\,\hat{R}_1\hat{R}_2 s_{1234}\,(-i\omega_3 + \hat{D}_3)^{-1} \times$$
$$\times \hat{R}_3(-i\omega_4 + \hat{D}_4)^{-1}\,\hat{R}_4 - {}^1/_6 P_{34}\,(i\omega_1 + \hat{D}_1)^{-1}\,\hat{R}_1\,(i\omega_2 + \hat{D}_2)^{-1} \times$$
$$\times \hat{R}_2 s_{1234}\hat{R}_3\,(-i\omega_4 + \hat{D}_4)^{-1}\,\hat{R}_4\}\,\delta\,(\omega_1 + \cdots + \omega_4). \qquad (22.80)$$

Тем самым интересующие нас функции найдены.

6. Диссипационно-неопределяемая часть четверного коррелятора. Подставляя (80) в ФДС (69), точнее, в соотношение

$$\beta^2\,\langle B_1,\; B_2,\; B_3,\; B_4\rangle^{(2)} = P_{14}\,[P_{(234)}\tilde{Y}^{(2)}_{12,\,34}], \qquad (22.81)$$

получим спектральное выражение для диссипационно-неопределяемой части четверного коррелятора. Чтобы найти полный коррелятор, остается сложить выражение (65) с (81). Учитывая (65), (80) и (81), будем иметь

$$\beta^3\,\langle B_1,\; B_2,\; B_3,\; B_4\rangle = (2\pi)^{-1}\,\{P_{(1234)}\,[(i\omega_1 + \hat{D}_1)^{-1} f_{1234} \times$$
$$\times (-i\omega_2 + \hat{D}_2)^{-1}\,\hat{R}_2\,(-i\omega_3 + \hat{D}_3)^{-1}\,\hat{R}_3\,(-i\omega_4 + \hat{D}_4)^{-1}\,\hat{R}_4 +$$
$$+ \varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3\varepsilon_4\,(-i\omega_1 + \hat{D}_1)^{-1} f_{1234}\,(i\omega_2 + \hat{D}_2)^{-1}\,\hat{R}_2\,(i\omega_3 + \hat{D}_3)^{-1} \times$$
$$\times \hat{R}_3\,(i\omega_4 + \hat{D}_4)^{-1} R_4 - {}^1/_2 P_{(234)}\,(N_{1234} + \bar{N}_{4321})] +$$
$$+ P_{14}\,[P_{(234)}\,(i\omega_1 + \hat{D}_1)^{-1}\,\hat{R}_1\,(i\omega_2 + \hat{D}_2)^{-1}\,\hat{R}_2 q_{1234} \times$$
$$\times (-i\omega_3 + \hat{D}_3)^{-1}\,\hat{R}_3\,(-i\omega_4 + \hat{D}_4)^{-1}\,\hat{R}_4]\}\,\delta\,(\omega_1 + \cdots + \omega_4). \qquad (22.82)$$

Здесь использованы обозначения (66) и приведены подобные члены, содержащие s_{1234}. От спектрального представления можно перейти к временному. Это дает

$$\beta^3 \langle B_1,\ B_2,\ B_3,\ B_4\rangle =$$

$$= P_{(1234)} \Big\{ \Big\{ \int \widehat{V}_1 (t_{10})\, f_{1234} \widehat{V}_2 (t_{02})\, \widehat{R}_2 \widehat{V}_3 (t_{03})\, \widehat{R}_3 \widehat{V}_4 (t_{04})\, \widehat{R}_4\, dt_0 +$$

$$+ \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 \varepsilon_4 \int \widehat{V}_1 (t_{01})\, f_{1234} \widehat{V}_2 (t_{20})\, \widehat{R}_2 \widehat{V}_3 (t_{30})\, \widehat{R}_3 \widehat{V}_4 (t_{40}) \times$$

$$\times \widehat{R}_4\, dt_0 - {}^1/_2 P_{(234)}\, (M_{1234} + \overline{M}_{4321}) \Big\} +$$

$$+ P_{14} \Big\{ P_{(234)} \int \widehat{V}_1 (t_{10})\, \widehat{R}_1 \widehat{V}_2 (t_{20})\, \widehat{R}_2 q_{1234} \widehat{V}_3 (t_{03})\, \widehat{R}_3 \widehat{V}_4 (t_{04})\, \widehat{R}_4\, dt_0 \Big\}, \qquad (22.83)$$

где

$$\widehat{M}_{1234} = \widehat{V}_1 (t_{12})\, \widehat{R}_1 \widehat{R}_2 s_{1234} \widehat{V}_3 (t_{23})\, \widehat{R}_3 \widehat{V}_4 (t_{24})\, \widehat{R}_4,$$

$$\overline{M}_{4321} = M^{\text{в}}_{1234} = \widehat{V}_4 (t_{42})\, \widehat{R}_4 \widehat{V}_3 (t_{32})\, \widehat{R}_3 s_{4321} \widehat{R}_2 \widehat{V}_1 (t_{21})\, \widehat{R}_1.$$

В выражение для коррелятора войдет гораздо меньшее число членов, если ограничиться рассмотрением области $t_1 > t_2 > t_3 > t_4$. Исследуя «области влияния» тех или иных членов, входящих в (83), нетрудно получить

$$\beta^3 \langle B_1,\ B_2,\ B_3,\ B_4\rangle =$$

$$= \int \widehat{V}_1 (t_{10})\, f_{1234} \widehat{V}_2 (t_{02})\, \widehat{R}_2 \widehat{V}_3 (t_{03})\, \widehat{R}_3 \widehat{V}_4 (t_{04})\, \widehat{R}_4\, dt_0 +$$

$$+ \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 \varepsilon_4 \int \widehat{V}_4 (t_{04})\, f_{4321} \widehat{V}_3 (t_{30})\, \widehat{R}_3 \widehat{V}_2 (t_{20})\, \widehat{R}_2 \widehat{V}_1 (t_{10})\, \widehat{R}_1\, dt_0 -$$

$$- {}^1/_2 (M_{1234} + \overline{M}_{1234}) + \int \widehat{V}_1 (t_{10})\, \widehat{R}_1 \widehat{V}_2 (t_{20})\, \widehat{R}_2 q_{1234} \widehat{V}_3 (t_{03})\, \widehat{R}_3 \widehat{V}_4 (t_{04})\, \widehat{R}_4\, dt_0$$

$$(22.84)$$

при $t_1 > t_2 > t_3 > t_4$. В первом члене в правой части интегрирование по t_0 ведется от t_2 до t_1, во втором — от t_4 до t_3, наконец, в третьем — от t_3 до t_2. Это интегрирование можно произвести методом, который применен в п. 2 (см. (33),(34)). Это приводит к выражению

$$\beta^3 \langle B_1,\ B_2,\ B_3,\ B_4\rangle =$$

$$= H_{\alpha_1 \lambda \mu \nu} (t_1,\ t_2,\ t_3,\ t_4)\, r_{\lambda \alpha_2} r_{\mu \alpha_3} r_{\nu \alpha_4} +$$

$$+ \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 \varepsilon_4 H_{\alpha_4 \lambda \mu \nu} (-t_4,\ -t_3,\ -t_2,\ -t_1)\, r_{\lambda \alpha_3} r_{\mu \alpha_2} r_{\nu \alpha_1} +$$

$$+ H'_{\alpha_1 \alpha_2 \mu \nu} (t_1,\ t_2,\ t_3,\ t_4)\, r_{\mu \alpha_3} r_{\nu \alpha_4} -$$

$$- {}^1/_2 (\widehat{V} (t_{12})\, \widehat{R})_{\alpha_1 \mu}\, r_{\alpha_2 \nu} s_{\mu \nu \rho \sigma} (\widehat{V} (t_{23})\, \widehat{R})_{\rho \alpha_3}\, (\widehat{V} (t_{24})\, \widehat{R})_{\sigma \alpha_4} -$$

$$- {}^1/_2 (\widehat{V} (t_{13})\, \widehat{R})_{\alpha_1 \mu}\, (\widehat{V} (t_{23})\, \widehat{R})_{\alpha_2 \nu}\, s_{\mu \nu \rho \sigma} r_{\rho \alpha_3} (\widehat{V} (t_{34})\, \widehat{R})_{\sigma \alpha_4} \qquad (22.85)$$

при $t_1 > t_2 > t_3 > t_4$, где

$$H_{1234} = m_{1234}\hat{V}_2(t_{12})\,\hat{V}_3(t_{13})\,\hat{V}_4(t_{14}) - \hat{V}_1(t_{12})\,m_{1234}\hat{V}_3(t_{23})\,\hat{V}_4(t_{24}),$$

$$(22.86)$$

$$H'_{1234} = \hat{V}_1(t_{12})\,m'_{1234}\hat{V}_3(t_{23})\,\hat{V}_4(t_{24}) - \hat{V}_1(t_{13})\,\hat{V}_2(t_{23})\,m'_{1234}\hat{V}_4(t_{34})$$

при $t_1 > t_2 > t_3 > t_4$, а матрицы m_{1234}, m'_{1234} определяются уравнениями

$$\begin{gathered} d_{\alpha\sigma}m_{\sigma\beta\gamma\delta} - m_{\alpha\sigma\gamma\delta}d_{\sigma\beta} - m_{\alpha\beta\sigma\delta}d_{\sigma\gamma} - m_{\alpha\beta\gamma\sigma}d_{\sigma\delta} = f_{\alpha\beta\gamma\delta}, \\ d_{\alpha\sigma}m'_{\sigma\beta\gamma\delta} + d_{\beta\sigma}m'_{\alpha\sigma\gamma\delta} - m'_{\alpha\beta\sigma\delta}d_{\sigma\gamma} - m'_{\alpha\beta\gamma\sigma}d_{\sigma\delta} = r_{\alpha\rho}r_{\beta\sigma}q_{\rho\sigma\gamma\delta}. \end{gathered} \qquad (22.87)$$

Результат (85) можно получить также при помощи кинетического уравнения.

7. Определение четырехиндексных производных от корреляторов по силам. Рассмотрим сначала производную

$$\delta^2\langle B_1,\ B_2\rangle/\delta\tilde{h}_3\,\delta\tilde{h}_4\,|_{\tilde{h}=0} = \tilde{Y}_{12,\ 34} = \tilde{Y}^{(1)}_{12,\ 34} + \tilde{Y}^{(2)}_{12,\ 34}.$$

Используя первую формулу (18.77), а также (64) и (80), получаем

$$\begin{aligned} \beta\tilde{Y}_{12,\,34} = (2\pi)^{-1}\{P_{12}[(i\omega_1 + \hat{D}_1)^{-1}f_{1234}(-i\omega_2 + \hat{D}_2)^{-1}\hat{R}_2 \times \\ \times(-i\omega_3 + \hat{D}_3)^{-1}\hat{R}_3(-i\omega_4 + \hat{D}_4)^{-1}\hat{R}_4] + (i\omega_1 + \hat{D}_1)^{-1}\hat{R}_1 \times \\ \times(i\omega_2 + \hat{D}_2)^{-1}\hat{R}_2 q_{1234}(-i\omega_3 + \hat{D}_3)^{-1}\hat{R}_3(-i\omega_4 + \hat{D}_4)^{-1}\hat{R}_4 - \\ - {}^1/_2 P_{12}N_{1234} - {}^1/_3 P_{12}(N_{1342} + N_{1432}) - \\ - {}^1/_6 P_{34}\overline{N}_{1234}\}\,\delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4). \quad (22.88) \end{aligned}$$

Приведем временной вариант, соответствующий формуле (88). При этом ограничимся выражением для упорядоченных моментов времени:

$$\begin{aligned} \beta\tilde{Y}_{12,\ 34} = H_{1234}\hat{R}_2\hat{R}_3\hat{R}_4 + \\ + H'_{1234}\hat{R}_3\hat{R}_4 - {}^1/_2\hat{V}_1(t_{12})\,\hat{R}_1\hat{R}_2 s_{1234}\hat{V}_3(t_{23})\,\hat{R}_3\hat{V}_4(t_{24})\,\hat{R}_4 - \\ - {}^1/_3\hat{V}_1(t_{13})\,\hat{R}_1\hat{R}_3 s_{1234}\hat{V}_2(t_{32})\,\hat{R}_2\hat{V}_4(t_{34})\,\hat{R}_4 - \\ - {}^1/_6\hat{V}_1(t_{13})\,\hat{R}_1\hat{V}_2(t_{23})\,\hat{R}_2 s_{1234}\hat{R}_3\hat{V}_4(t_{34})\,\hat{R}_4 \quad (22.89) \end{aligned}$$

при $t_1 > t_2$, $t_3 > t_4$. Первые члены в правой части определяются формулами (86).

Перейдем к производной от тройного коррелятора

$$\delta\langle B_1,\ B_2,\ B_3\rangle/\delta\tilde{h}_4\,|_{\tilde{h}=0} = \tilde{Y}_{123,\ 4} = \tilde{Y}^{(1)}_{123,\ 4} + \tilde{Y}^{(2)}_{123,\ 4}.$$

Согласно вторым равенствам (18.76) и (18.77) имеем

$$\begin{aligned} Y_{123,\ 4} = Y^{(1)}_{123,\ 4} + Y^{(2)}_{123,\ 4} = \\ = (kT)^2\left(Y^{\text{в}}_{4,\ 123} + P_{(123)}Y_{1,\ 234}\right) + kTP_{(123)}Y^{(2)}_{12,\ 34}. \end{aligned}$$

Поэтому, используя (64) и (80), получаем

$$\beta^2\tilde{Y}_{123,\,4} = (2\pi)^{-1}\{P_{(123)}\,(i\omega_1 + \hat{D}_1)^{-1} f_{1234}\,(-i\omega_2 + \hat{D}_2)^{-1}\hat{R}_2 \times$$

$$\times(-i\omega_3 + \hat{D}_3)^{-1}\hat{R}_3\,(-i\omega_4 + \hat{D}_4)^{-1}\hat{R}_4 +$$

$$+\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_3\varepsilon_4\,(-i\omega_4 + \hat{D}_4)^{-1} f_{4123}\,(i\omega_1 + \hat{D}_1)^{-1}\hat{R}_1\,(i\omega_2 + \hat{D}_2)^{-1}\hat{R}_2\,(i\omega_3 + \hat{D}_3)^{-1}\hat{R}_3 +$$

$$+P_{(123)}\,(i\omega_1 + \hat{D}_1)^{-1}\hat{R}_1\,(i\omega_2 + \hat{D}_2)^{-1}\hat{R}_2 q_{1234}\,(-i\omega_3 + \hat{D}_3)^{-1}\hat{R}_3 \times$$

$$\times(-i\omega_4 + \hat{D}_4)^{-1}\hat{R}_4 - {}^1\!/_2 P_{123}N_{1234} - {}^1\!/_3 P_{(123)}N_{1423} -$$

$$- {}^1\!/_2 P_{(123)}\overline{N}_{1234} - {}^1\!/_6 P_{(123)}\overline{N}_{1243}\}\,\delta(\omega_1 + \cdots + \omega_4). \qquad (22.90)$$

Следовательно, во временном представлении для области $t_1 > t_2 > t_3$ имеем

$$\beta^2\tilde{Y}_{123,\,4} = H_{\alpha_1\lambda\mu\nu}\,(t_1,\ t_2,\ t_3,\ t_4)\,r_{\lambda\alpha_2}r_{\mu\alpha_3}r_{\nu\alpha_4} +$$

$$+\varepsilon_{\alpha_1}\ \cdots\ \varepsilon_{\alpha_4}H_{\alpha_4\lambda\mu\nu}\,(-t_4,\ -t_1,\ -t_2,\ -t_3)\,r_{\lambda\alpha_1}r_{\mu\alpha_2}r_{\nu\alpha_3} +$$

$$+H'_{\alpha_1\alpha_2\mu\nu}\,(t_1,\ t_2,\ t_3,\ t_4)\,r_{\mu\alpha_3}r_{\nu\alpha_4} -$$

$$- {}^1\!/_2 M_{1234} - {}^1\!/_3 M_{1423} - {}^1\!/_2 \overline{M}_{1234} - {}^1\!/_6 \overline{M}_{1243}. \qquad (22.91)$$

Итак, все четырехиндексные функции выражены через диссипационно-определяемую матрицу $f_{\alpha\beta\gamma\delta}$ и диссипационно-неопределяемую матрицу $q_{\alpha\beta\gamma\delta}$. Чтобы найти последнюю в конкретных случаях, следует построить теоретическую модель флуктуационно-диссипационного процесса или прибегнуть к частичному экспериментальному исследованию поведения одной из функций (85), (89), (91) или соответствующих спектральных функций.

Уменьшению числа диссипационно-неопределяемых параметров помогает использование симметрии, свойственной той или иной системе, если эта симметрия имеется. Кроме того, число диссипационно-неопределяемых параметров существенно уменьшается в том случае, когда число диссипативных членов, входящих в феноменологическое уравнение, значительно меньше числа компонент вектора параметров. Примеры описанных уменьшений будут приведены ниже.

§ 23. Примеры расчета многовременных корреляторов или спектральных плотностей, а также их производных по внешним силам

1. Цепь с нелинейной индуктивностью и нелинейным сопротивлением. Рассмотрим для примера простую цепь (рис. 23.1), состоящую из индуктивности и нелинейного сопротивления, аналогичную той, которая была рассмотрена в п. 13.2, но теперь индуктивность будем считать нелинейной. Пусть ее энергия как функция от тока имеет вид

$$W\,(I) = {}^1\!/_2 LI^2 + {}^1\!/_6 sI^3. \qquad (23.1)$$

При $A_1 = I$ эта формула для данного примера является конкретизацией формулы (22.2). Применяя (22.41), равенством

$$p = LI + {}^1/_4 sI^2 \tag{23.2}$$

вводим новую переменную $A_1' = p$ — «импульс», заменяющий I. Теперь справедлива формула

$$dW\,(I\,(p))/dp = I$$

(см. (22.39)), и производная $\dot{p} = dp/dt$ имеет смысл э. д. с. на индуктивности. Пусть в рассматриваемой цепи последовательно действует внешняя (сторонняя) э. д. с. $\tilde{h}$. Записываем равенство

$$\dot{p} + V\,(I) = \tilde{h}, \tag{23.3}$$

выражающее баланс напряжений. Здесь $V\,(I)$ — напряжение на нелинейном сопротивлении, которое выражается формулой (13.10). Подставляя (13.10) в (3), получаем уравнение

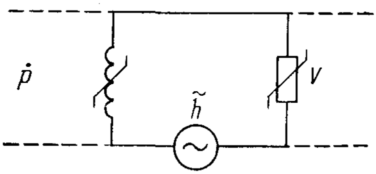

Рис. 23.1

$$\dot{p} + RI + {}^1/_2 \alpha I^2 = \tilde{h}, \tag{23.4}$$

являющееся конкретизацией уравнения (22.45). Если в (4) подставить (2), то получим уравнение (22.46). Сравнивая (1) с (22.2), найдем, что в данном примере матрицы $r_{\alpha\beta}$ и $s_{\alpha\beta\gamma}$ имеют вид

$$r_{11} = 1/L, \quad s_{111} = s. \tag{23.5}$$

Далее, сравнение (4) с (22.45) дает

$$r_{11}^{-1} d_{11} = R, \quad r_{11}^{-1} f_{111} - s_{111} d_{11} = -\alpha,$$

т. е. в данном случае

$$d_{11} = R/L \equiv \gamma, \quad f_{111} = (sR/L - \alpha)/L. \tag{23.6}$$

Найденные значения (5) и (6) можно подставить в однокомпонентный вариант формулы (22.31), т. е. (поскольку в данном случае $\varepsilon_1 = -1$) в формулу

$$\begin{aligned}\beta^2 \langle I_1,\ I_2,\ I_3\rangle = {}\\ = (2\pi)^{-1/2} \{P_{(123)}\,[(i\omega_1 + d_{11})^{-1} f_{111}\,(-i\omega_2 + d_{11})^{-1}\,(-i\omega_3 + d_{11})^{-1}\, r_{11}^2 - {}\\ - (-i\omega_1 + d_{11})^{-1} f_{111}\,(i\omega_2 + d_{11})^{-1}\,(i\omega_3 + d_{11})^{-1}\, r_{11}^2] - {}\\ - P_{123}\,[(i\omega_1 + d_{11})^{-1} s_{111}\,(-i\omega_3 + d_{11})^{-1}\, r_{11}^3]\}\,\delta\,(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3).\end{aligned} \tag{23.7}$$

Это дает тройной коррелятор в спектральной форме. Кроме того, используя (22.38), (22.36), (22.35), можно получить коррелятор во временной форме

$$\beta^2 \langle I_1,\ I_2,\ I_3\rangle = \frac{m_{111}}{L^2} \exp\,(-\gamma t_{13})\,[\exp\,(-\gamma t_{12}) - \exp\,(-\gamma t_{23})] - {}$$
$$- \frac{s}{L^3} \exp\,(-\gamma t_{13})$$

при $t_1 > t_2 > t_3$. Здесь $m_{111} = -f_{111}/d = \alpha/R - s/L$. Далее, применяя формулу (22.55), нетрудно получить

$$\frac{\delta\langle I(\omega_1),\ I(\omega_2)\rangle}{\delta h(\omega_3)} =$$

$$= kT(2\pi)^{-1/2}\left\{\frac{f_{111}}{L^2}[P_{12}(i\omega_1+\gamma)^{-1}(-i\omega_2+\gamma)^{-1}(-i\omega_3+\gamma)^{-1}] -\right.$$

$$-(i\omega_1+\gamma)^{-1}(i\omega_2+\gamma)^{-1}(-i\omega_3+\gamma)^{-1} -$$

$$-\frac{s_{111}}{2L^3}P_{12}[2(i\omega_1+\gamma)^{-1}(-i\omega_3+\gamma)^{-1}+$$

$$\left.+(i\omega_1+\gamma)^{-1}(-i\omega_2+\gamma)^{-1}]\right\}\delta(\omega_1+\omega_2+\omega_3). \quad (23.8)$$

Используя этот результат, а также равенство

$$\langle I(\omega_1),\ I(\omega_2)\rangle_0 = \frac{2kTR}{L^2}(\omega_1^2+\gamma^2)^{-1}\delta(\omega_1+\omega_2), \quad (23.9)$$

получаемое, скажем, при помощи (22.20), можно записать полный неравновесный коррелятор в линейно-квадратичном приближении

$$\langle I(\omega_1),\ I(\omega_2)\rangle =$$

$$= 2kTRL^{-2}(\omega_1^2+\gamma^2)\delta(\omega_1+\omega_2) + \int\frac{\delta\langle I(\omega_1),\ I(\omega_2)\rangle}{\delta h(\omega_3)}h(\omega_3)\,d\omega_3, \quad (23.10)$$

где

$$h(\omega) = (2\pi)^{-1/2}\int\exp(i\omega t)\,h(t)\,dt. \quad (23.11)$$

Если, в частности, взять постоянную стороннюю э. д. с. $h(t) = \mathscr{E}_0$, что в соответствии с (11) дает $h(\omega) = (2\pi)^{1/2}\mathscr{E}_0\delta(\omega)$, то по формулам (8)—(10) получим

$$\langle I(\omega_1),\ I(\omega_2)\rangle = kT\{2L^{-2}R(\omega_1^2+\gamma^2)^{-1}+$$

$$+\gamma^{-1}L^{-2}f_{111}\mathscr{E}_0[2\mathrm{Re}(i\omega_1+\gamma)^{-2}-(\omega_1^2+\gamma^2)^{-1}] -$$

$$-L^{-3}s_{111}\mathscr{E}_0[2(\omega_1^2+\gamma^2)^{-1}+\mathrm{Re}(i\omega_1+\gamma)^{-2}]\}\delta(\omega_1+\omega_2). \quad (23.12)$$

Следовательно, найдена неравновесная спектральная плотность, соответствующая действию постоянной э. д. с.

Отметим, что нетрудно получить и квантовое обобщение приведенных формул (7) и (8). Так, при помощи ФДС (17.67) находим симметризованный квантовый момент

$$^1/_4\langle[[I(\omega_1),\ I(\omega_2)]_+,\ I(\omega_3)]_+\rangle = P_{12}\Theta(i\omega_2)\Theta(i\omega_3)W_{123}+$$

$$+{}^1/_2[\Theta^+(i\omega_1)\Theta^+(i\omega_2)+\Theta^+(-i\omega_1)\Theta^+(-i\omega_2)]W_{312},$$

где

$$W_{123} = (2\pi)^{-1/2}(kT)^2L^{-3}\,i\,\mathrm{Im}\,\{2Lf_{111}(i\omega_1+\gamma)^{-1}(-i\omega_2+\gamma)^{-1}\times$$

$$\times(-i\omega_3+\gamma)^{-1} - sP_{23}(i\omega_1+\gamma)^{-1}(-i\omega_2+\gamma)^{-1}\}\delta(\omega_1+\omega_2+\omega_3),$$

$$2\Theta(i\omega) = \Theta^+(i\omega)+\Theta^+(-i\omega) = \Theta^+(i\omega)+\Theta^-(i\omega).$$

Функции $\Theta\pm(i\omega)$ задаются формулами (17.63), (16.54).

2. Цепь с емкостью и кубическим нелинейным сопротивлением. Вернемся к случаю, рассмотренному в п. 13.5, когда в роли внутреннего параметра A_1 выступает четный по времени параметр — заряд Q на емкости C. Предполагая емкость линейной, имеем энергию $F = W = Q^2/(2C)$. Поэтому в данном случае

$$r_{11} = C, \quad s_{111} = 0. \tag{23.13}$$

При вольт-амперной характеристике (13.42) феноменологическое релаксационное уравнение имеет вид (13.42а). Сравнивая его с (22.56), получаем

$$d_{11} = S/C \equiv \gamma, \quad f_{1111} = -\lambda/C^3. \tag{23.14}$$

Учитывая (13) и (14), можно применить формулу (22.85) в однокомпонентном варианте для определения временного четверного коррелятора. Это дает

$$\beta^3 \langle Q(t_1), \ \ldots, \ Q(t_4)\rangle = -\frac{C^3 f_{1111}}{2\gamma} [\exp[-\gamma(t_{12} + t_{13} + t_{14})] + \\ + \exp[-\gamma(t_{14} + t_{24} + t_{34})] - 2\exp[-\gamma(t_{13} + t_{24})]] + \\ + c_0 t_{23} \exp[-\gamma(t_{13} + t_{24})] \tag{23.15}$$

при $t_1 > t_2 > t_3 > t_4$. Здесь $c_0 = C^4 q_{1111}$ — диссипационно-неопределяемый параметр. Для расчета последнего члена в данном примере нельзя пользоваться вторым равенством (22.87), поскольку его левая часть обращается в нуль, как и выражение в правой части второго равенства (22.86). Это происходит потому, что подынтегральное выражение в соответствующем члене в (22.84) не зависит от t_0. Интегрирование при этом является тривиальным и сводится к умножению на длину интервала интегрирования.

Из (15) видно, что член с диссипационно-неопределяемым параметром ведет себя иначе, чем прочие члены. Из (15), в частности, получаем

$$\langle Q(t_1), \ Q(t_1), \ Q(t_2), \ Q(t_2)\rangle = (kT)^3 c_0 t_{12} \exp(-2\gamma t_{12}), \ t_{12} > 0.$$

Двойной коррелятор $\langle Q^2(t_1), \ Q^2(t_2)\rangle$, пропорциональный коррелятору энергии, как нетрудно получить при помощи (1.11), имеет вид

$$\langle Q^2(t_1), \ Q^2(t_2)\rangle = 2\langle Q(t_1), \ Q(t_2)\rangle^2 + \\ + \langle Q(t_1), \ Q(t_1), \ Q(t_2), \ Q(t_2)\rangle. \tag{23.16}$$

Следовательно, диссипационно-неопределяемый параметр c_0 можно найти экспериментально, анализируя отличие коррелятора (16) от выражения

$$2\langle Q(t_1), \ Q(t_2)\rangle^2 = 2(kTC)^2 \exp(-2\gamma t_{12}), \quad t_{12} > 0,$$

получаемого при помощи линейной теории.

3. Тройной коррелятор внутренней энергии тела, находящегося в тепловом контакте со вторым телом. Продолжим рассмотрение слабонелинейного теплообмена двух тел, находящихся в тепловой изоляции от остальных тел (см. п. 13.3). Сделаем непринципиальное, упрощающее выкладки предположение, что теплоемкости c_1, c_2 тел не зависят от температуры. Тогда, учитывая (13.28), (13.20), уравнение (13.21) можно привести к виду

$$\dot{U}_1 = -\lambda \frac{c_1 + c_2}{c_1 c_2}(U_1 - U_1^0) - \mu\left(\frac{c_1 + c_2}{c_1 c_2}\right)^2 (U_1 - U_1^0)^2. \tag{23.17}$$

Отождествляя U_1 с A_1 и сравнивая (17) с равенством

$$\dot{A}_\alpha = -d_{\alpha\beta} A_\beta + {}^1/_2 f_{\alpha\beta\gamma} A_\beta A_\gamma, \tag{23.18}$$

которое эквивалентно (22.1), получаем

$$d_{11} \equiv \gamma = \lambda\,(c_1 + c_2)/(c_1 c_2), \quad f_{111} = 2\mu\,(c_1 + c_2)^2/(c_1 c_2)^2. \tag{23.19}$$

Вследствие (13.18), (13.23) имеем

$$dS = -X\,dU_1 = -\Theta^{-3}\left[(T_1 - T_2)\,\Theta + \frac{c_1 - c_2}{c_1 + c_2}(T_1 - T_2)^2\right] dU_1$$

или, если учесть зависимость (13.28), (13.20),

$$-dS = \Theta^{-3}\,\frac{c_1 + c_2}{c_1 c_2}\left[(U_1 - U_1^0)\,\Theta + \frac{c_1 - c_2}{c_1 c_2}\,(U_1 - U_1^0)^2\right] dU_1.$$

Интегрируя это равенство, находим

$$-S = \Theta^{-3}\,\frac{c_1 + c_2}{c_1 c_2}\left[\frac{\Theta}{2}(U_1 - U_1^0)^2 + \frac{c_1 - c_2}{3 c_1 c_2}\,(U_1 - U_1^0)^3\right] + \text{const}. \tag{23.20}$$

В данном примере следует пользоваться модифицированным вариантом неравновесной термодинамики, в котором за основу берется не свободная энергия, а энтропия. При этом вместо (22.2) следует брать формулу

$$-S(A) = {}^1/_2 r^{-1}_{\alpha\beta} A_\alpha A_\beta + {}^1/_6 s_{\alpha\beta\gamma} A_\alpha A_\beta A_\gamma + \text{const}, \tag{23.21}$$

а в формуле (22.31) и других вместо $\beta = (kT)^{-1}$ брать k^{-1}. Сравнивая (20) с (21), получаем

$$r_{11} = \Theta^2\,\frac{c_1 c_2}{c_1 + c_2}, \quad s_{111} = 2\Theta^{-3}\,\frac{c_1^2 - c_2^2}{c_1^2 c_2^2}. \tag{23.22}$$

После того, как найдены значения (19), (22), по формулам (22.35)—(22.37) при замене $\beta \to k^{-1}$ (см. пп. 17.8, 17.9) можно найти трехвременной коррелятор

$$\begin{aligned}\langle U_1(t_1),\ U_1(t_2),\ U_1(t_3)\rangle = -k^2\Theta^4\left(\frac{c_1 c_1}{c_1 + c_2}\right)^2 \frac{f_{111}}{\lambda} \times \\ \times\left[2\exp(-\gamma t_{13}) - \exp(-\gamma(t_{12} + t_{13})) - \exp(-\gamma(t_{13} + t_{23}))\right] - \\ - k^2\Theta^6\left(\frac{c_1 c_2}{c_1 + c_2}\right)^3 s_{111}\exp(-\gamma t_{13})\end{aligned}$$

при $t_1 > t_2 > t_3$. Отличие этого коррелятора от нуля обусловлено или неодинаковостью теплоемкостей, или несимметрией теплообмена (13.17), точнее, неравенством $\partial f\,(T_1, T_2)/\partial T_1 \neq \partial f\,(T_1, T_2)/\partial T_2$ (см. (13.22)), благодаря чему $\mu \neq 0$ даже при $c_1 = c_2$.

4. Корреляторы скорости тела, движущегося с нелинейным трением в изотропной среде. Перейдем к расчету корреляторов для механического примера, рассмотренного ранее в п. 13.7. В качестве внутренних параметров A_1, A_2, A_3 выбираем компоненты вектора скорости $\boldsymbol{v}$. В роли параметров (22.58) выступают компоненты импульса p_α. При этом уравнения (22.39) совпадают с частью уравнений Гамильтона, а именно, с уравнениями $\dot{q}_\alpha \equiv v_\alpha = \partial \mathscr{H}(p)/\partial p_\alpha$. Если кинетическая энергия тела имеет обычный вид $W = {}^1/_2 m v^2$, то $p_\alpha = m v_\alpha$, $\mathscr{H}(p) = \sum p_\alpha^2/(2m)$.

Производные $\dot{p}_\alpha$ имеют смысл компонент механической силы, сопряженных с координатами q_α рассматриваемого тела. Внешняя сила $\bar{h}$ в данном случае совпадает с внешней механической силой $\boldsymbol{f}$. При ее действии вместо (13.53) имеем уравнение

$$\dot{p}_\alpha = -\gamma v_\alpha - \lambda v^2 v_\alpha + f_\alpha(t),$$

которое служит примером уравнения (22.60). Итак, в данном примере

$$r_{\alpha\beta} = m^{-1}\delta_{\alpha\beta}, \quad d_{\alpha\beta} = (\gamma/m)\,\delta_{\alpha\beta}, \quad s_{\alpha\beta\gamma\delta} = 0, \tag{23.23}$$

а матрица $f_{\alpha\beta\gamma\sigma}$ имеет вид

$$f_{\alpha\beta\gamma\sigma} = -2\,(\lambda/m)\,(\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\sigma} + \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\sigma} + \delta_{\alpha\sigma}\delta_{\beta\gamma}) \tag{23.24}$$

(ср. (13.54)). Рассмотрим теперь диссипационно-неопределяемую матрицу $q_{\alpha\beta\gamma\sigma}$, которая в силу (22.79) совпадает с $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ и обладает симметрией $q_{\alpha\beta\gamma\delta} = q_{\beta\alpha\gamma\delta} = q_{\alpha\beta\delta\gamma} = q_{\gamma\delta\alpha\beta}$.

Учитывая (13.57), имеем

$$q_{\alpha\beta\gamma\sigma} = (c_\parallel - c_\perp)\,(\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\sigma} + \delta_{\alpha\sigma}\delta_{\beta\gamma}) + 2c_\perp\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\sigma}, \tag{23.25}$$

причем, как отмечалось в п. 13.7, основной вклад дает параметр $c_\parallel$.

Зная матрицы (23)—(25), по формулам из пп. 22.6 и 22.7 можно найти корреляторы скоростей и их производные по силам.

Используя (22.88) при найденных выше матрицах, получаем

$$\begin{aligned}
{}^1/_2\tilde{Y}_{12,\,34}f_3f_4 = (4\pi)^{-1}\,kTm^{-4}\int \{&-2\lambda P_{12}\,(i\omega_1 + \gamma/m)^{-1}\times \\
&\times(-i\omega_2 + \gamma/m)^{-1}(-i\omega_3 + \gamma/m)^{-1}(-i\omega_4 + \gamma/m)^{-1}\times \\
&\times[\delta_{\alpha_1\alpha_2}f_\beta(\omega_3)\,f_\beta(\omega_4) + P_{34}f_{\alpha_1}(\omega_3)\,f_{\alpha_2}(\omega_4)] + \\
&+(i\omega_1 + \gamma/m)^{-1}(i\omega_2 + \gamma/m)^{-1}(-i\omega_3 + \gamma/m)^{-1}(-i\omega_4 + \gamma/m)^{-1}\times \\
&\times[2c_\perp\delta_{\alpha_1\alpha_2}f_\beta(\omega_3)\,f_\beta(\omega_4) + (c_\parallel - c_\perp)\,P_{34}f_{\alpha_1}(\omega_3)\,f_{\alpha_2}(\omega_4)]\}\times \\
&\times\delta(\omega_1 + \cdots + \omega_4)\,d\omega_3\,d\omega_4,
\end{aligned} \tag{23.26}$$

где $f_\alpha(\omega) = (2\pi)^{-1/2}\int \exp(i\omega t)\,f_\alpha(t)\,dt$. Выражение (26) нужно добавить к коррелятору $\langle v_{\alpha_1}(\omega_1),\ v_{\alpha_2}(\omega_2)\rangle_0$ линейного приближения, чтобы найти неравновесный коррелятор $\langle v_{\alpha_1}(\omega_1),\ v_{\alpha_2}(\omega_2)\rangle_f$, соответствующий действию внешней силы $\boldsymbol{f}(t)$.

Аналогично, применяя формулу (22.90), можно найти неравновесный коррелятор $\langle v_1, v_2, v_3\rangle_f = \tilde{Y}_{123,\,4}f_4$, обусловленный действием внешней силы. Ограничимся тем, что по формуле (22.85) найдем четверной коррелятор в области упорядоченных времен. Вследствие дельтообразного характера матрицы $d_{\alpha\beta}$ первое уравнение (22.87) имеет тривиальное решение

$$m_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{m}{2\gamma} f_{\alpha\beta\gamma\delta}.$$

Левая часть второго уравнения (22.87) обращается в нуль, что свидетельствует о том, что в соответствующем интеграле в (22.84) подынтегральное выражение не зависит от t_0 и что соответствующий интеграл тривиален. В результате интегрирования будем иметь

$$\langle v_{\alpha_1}(t_1), \ldots, v_{\alpha_4}(t_4)\rangle =$$
$$= \left(\frac{kT}{m}\right)^3 \left\{\frac{\lambda}{\gamma}(P_{(234)}\delta_{\alpha_1\alpha_2}\delta_{\alpha_3\alpha_4})[\exp[-(\gamma/m)(t_{12}+t_{13}+t_{14})] -\right.$$
$$-2\exp[-(\gamma/m)(t_{13}+t_{24})] + \exp[-(\gamma/m)(t_{14}+t_{24}+t_{34})]] +$$
$$\left. + m^{-1}q_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4}t_{23}\exp[(-\gamma/m)(t_{13}+t_{24})]\right\}$$

при $t_1 > t_2 > t_3 > t_4$. Такой же вид, но с переставленными индексами 1, 2, 3, 4 коррелятор имеет и в других областях упорядоченных моментов времени.

5. Переход к немарковскому случаю на примере цепи с индуктивностью. Вернемся к цепи, изображенной на рис. 23.1 (пп. 13.2, 23.1), но теперь индуктивность будем считать линейной, а вместо (13.10) возьмем симметричную кубическую вольт-амперную характеристику нелинейного сопротивления:

$$V(I) = RI + {}^1/_6\lambda I^3. \qquad (23.27)$$

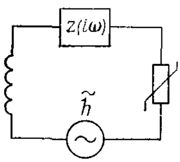

Рис. 23.2

Кроме того, последовательно вставим некоторый линейный двухполюсник, имеющий импеданс $z(i\omega)$ (рис. 23.2). Тогда уравнение, описывающее баланс напряжений, будет иметь вид

$$[i\omega L + R + z(i\omega)]\, I + \lambda I^3/6 = \tilde{h} \qquad (23.28)$$

или

$$\dot{p} - \tilde{h} = -RI - z(d/dt)\, I - \lambda I^3/6.$$

Если здесь положить $z(i\omega) = 0$, то путем сравнения с (22 60) при $A_1 = I$ нетрудно получить $r_{11}^{-1}d_{11} = R$, $r_{11}^{-1}f_{1111} = -\lambda$ или

$$d_{11} = R/L,\ f_{1111} = -\lambda/L, \qquad (23.29)$$

поскольку $r_{11} = 1/L$.

Благодаря тому, что импеданс $z(i\omega)$ двухполюсника может быть произвольным, рассматриваемая система становится немарковской. Наличие двухполюсника $z(i\omega)$ изменяет линейный импеданс системы, который теперь становится таким:

$$\tilde{Z}_{1,1}(\omega_1, \omega_2) = [i\omega_2 L + R + z(i\omega_2)]\,\delta(\omega_1 + \omega_2), \qquad (23.30)$$

т. е. $\tilde{Z}'(\omega) = i\omega L + R + z\,(i\omega)$ (учтена контравариантность импеданса $\tilde{Z}_{1,1}(\omega_1, \omega_2)$).

Однако вставка двухполюсника не влияет на кубический импеданс и на функцию $\tilde{Z}_{11,11}$. Последняя имеет тот же самый вид, что и в марковском случае, когда двухполюсника $z\,(i\omega)$ нет, т. е. справедливо равенство типа (22.77) при диссипационно-неопределяемой функции (22.78). Чтобы получить диссипационно-неопределяемую функцию $\tilde{Y}^{(2)}_{11,11}$, остается применить преобразование (22.68) при новой линейной адмитансной функции $\tilde{Y}_{1,1}$. Она получается обращением импеданса (30) и равна

$$\tilde{Y}_{1,1}(\omega_1, \omega_2) = [i\omega_1 L + R + z\,(i\omega_1)]^{-1}\,\delta\,(\omega_1 + \omega_2). \tag{23.31}$$

Поэтому в (22.80) вместо $(i\omega_1 + \hat{D}_1)^{-1}\,\hat{R}_1$ следует брать адмитанс $Y'(\omega_1) = [i\omega_1 L + R + z\,(i\omega_1)]^{-1}$. Следовательно, указанный переход к немарковскому случаю не приводит к увеличению числа диссипационно-неопределяемых параметров.

Для получения кубического адмитанса в формуле (22.64) также следует использовать адмитанс (31) вместо прежнего марковского адмитанса (22.50). Такую замену следует провести и в других формулах.

Имеем $s_{1111} = 0$ вследствие того, что индуктивность линейна. Учитывая это, а также (29), из (22.82) после указанной замены $(i\omega_1 + d_{11})^{-1}\,r_{11}$ на $[i\omega L + R + z\,(i\omega_1)]^{-1}$ будем иметь

$$\begin{aligned}
&\langle I_1(\omega_1), \ldots, I_4(\omega_4)\rangle = (kT)^3\,(2\pi)^{-1}\times\\
&\times\{-(2\lambda/L)\,P_{(1234)}\operatorname{Re}[i\omega_1 L + R + z\,(i\omega_1)]^{-1}\,[-i\omega_2 L + R + z\,(-i\omega_2)]^{-1}\times\\
&\quad\times[-i\omega_3 L + R + z\,(-i\omega_3)]^{-1}\,[-i\omega_4 + R + z\,(-i\omega_4)]^{-1} +\\
&\quad + q_{1111}P_{14}\,(P_{(234)})\,[i\omega_1 L + R + z\,(i\omega_1)]^{-1}\,[i\omega_2 L + R + z\,(i\omega_2)]^{-1}\times\\
&\quad\times[-i\omega_3 L + R + z\,(-i\omega_3)]^{-1}\,[-i\omega_4 L + R + z\,(-i\omega_4)]^{-1}\}\times\\
&\qquad\times\delta\,(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4).
\end{aligned} \tag{23.32}$$

Выражение, стоящее в (32) перед дельта-функцией, образует по определению, данному в приложении 6 (формула (П6.2)), спектральную плотность $S\,(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ тока.

Аналогичным образом, применяя формулу (22.88), получаем

$$\begin{aligned}
&\delta^2\langle I(\omega_1), I(\omega_2)\rangle/\delta\bar{h}\,(\omega_3)\,\delta\bar{h}\,(\omega_4) = kT\,(2\pi)^{-1}\times\\
&\times\{-(\lambda/L)\,P_{12}\,[(i\omega_1 L + z\,(i\omega_1) + R)^{-1}\,(-i\omega_2 L + z\,(-i\omega_2) + R)^{-1}\times\\
&\quad\times(-i\omega_3 L + z\,(-i\omega_3) + R)^{-1}\,(-i\omega_4 L + z\,(-i\omega_4) + R)^{-1}] +\\
&\quad + q_{1111}\,(i\omega_1 L + z\,(i\omega_1) + R)^{-1}\,(i\omega_2 L + z\,(i\omega_2) + R)^{-1}\times\\
&\quad\times(-i\omega_3 L + z\,(-i\omega_3) + R)^{-1}\,(-i\omega_4 L + z\,(-i\omega_4) + R)^{-1}\}\times\\
&\qquad\times\delta\,(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4),
\end{aligned} \tag{23.33}$$

а применение формулы (22.90) при вышеуказанной замене дает

$$\begin{aligned}&\delta^3 \langle I(\omega_1),\ I(\omega_2),\ I(\omega_3)\rangle/\delta\tilde{h}(\omega_4) = \\ &= (kT)^2 (2\pi)^{-1} \{-(\lambda/L) P_{(123)} [(i\omega_1 L + z(i\omega_1) + R)^{-1}(-i\omega_2 L + \\ &+ z(-i\omega_2) + R)^{-1}(-i\omega_3 L + z(-i\omega_3) + R)^{-1}(-i\omega_4 L + z(-i\omega_4) + R)^{-1}] - \\ &- (\lambda/L)(i\omega_1 L + z(i\omega_1) + R)^{-1}(i\omega_2 L + z(i\omega_2) + R)^{-1}(i\omega_3 L + \\ &+ z(i\omega_3) + R)^{-1}(-i\omega_4 L + z(-i\omega_4) + R)^{-1} + q_{1111} P_{(123)}(i\omega_1 L + \\ &+ z(i\omega_1) + R)^{-1}(i\omega_2 L + z(i\omega_2) + R)^{-1}(-i\omega_3 L + z(-i\omega_3) + R)^{-1} \times \\ &\times (-i\omega_4 L + z(-i\omega_4) + R)^{1}\}\, \delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4). \qquad (23.34)\end{aligned}$$

Видим, что несмотря на то, что $z(i\omega)$ может иметь сложный вид, в данном случае имеется один диссипационно-неопределяемый параметр q_{1111}.

Укажем для примера два конкретных вида импеданса $z(i\omega)$. Если $z(i\omega) = z_0 \exp(-i\omega\tau)$, то введенный в цепь двухполюсник приводит к запаздыванию на время τ. В этом случае рассматриваемая система является немарковской. Второй частный случай получим, если положить $z(i\omega) = (i\omega C)^{-1}$. Это значит, что двухполюсник является емкостью. Тогда схема, изображенная на рис. 23.2, совпадает со схемой на рис. 13.2, что соответствует примеру из п. 13.6. В этом случае система является двухкомпонентной марковской. Применение формул (32)—(34) в этом случае позволяет избежать оперирования с матрицами и использования матричных формул.

6. Тройная спектральная плотность концентрации диффундирующего газа. До сих пор в этом параграфе мы рассматривали в качестве примеров системы с сосредоточенными параметрами. Перейдем к рассмотрению систем с распределенными параметрами. В качестве первого примера возьмем линейно диффундирующий газ. Молярная плотность $c(\boldsymbol{r}, t)$ в нем удовлетворяет обычному уравнению диффузии

$$\dot{c}(\boldsymbol{r}) = D\,\Delta c(\boldsymbol{r}), \qquad (23.35)$$

где Δ — оператор Лапласа, D — коэффициент диффузии.

В первом (линейном) приближении флуктуации плотности газа можно считать гауссовыми. В более высоких приближениях они не гауссовы, благодаря неквадратичной зависимости свободной энергии от $c(\boldsymbol{r})$. В п. 8.6 был определен точный кинетический потенциал диффундирующего газа в модели идеального газа. Следовательно, для него известно полное кинетическое уравнение, по которому можно с любой точностью вычислить различные корреляторы. Здесь мы, основываясь на теории § 22, получим тройной коррелятор в спектральной форме или, что эквивалентно, тройную спектральную плотность. Это соответствует линейно-квадратичному приближению.

В данном примере в роли A_α берем $c(\boldsymbol{r})$, т. е. индекс α носит континуальный характер, совпадает с радиус-вектором. Сравнивая (35) с уравнением (18), которое эквивалентно (22.1), получаем матрицы $d_{\alpha\beta}$, $f_{\alpha\beta\gamma}$, т. е. матрицы $d(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$, $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \boldsymbol{r}'')$, соответствующие данному случаю:

$$d(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = -\Delta_{\boldsymbol{r}}\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'), \quad f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \boldsymbol{r}'') = 0 \text{ при } D = 0. \tag{23.36}$$

Далее, сравнивая (8.56) с (22.2), находим

$$\begin{gathered}(\widehat{R})_{\boldsymbol{rr}'} = \frac{c_0}{RT}\,\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'),\\ s(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \boldsymbol{r}'') = -RTc_0^{-2}\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')\,\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'').\end{gathered} \tag{23.37}$$

Теперь, зная матрицы (36) и (37), можно рассчитать тройной коррелятор по формуле (22.31). Это дает

$$\begin{gathered}\langle c(\boldsymbol{r}_1, \omega_1), c(\boldsymbol{r}_2, \omega_2), c(\boldsymbol{r}_3, \omega_3)\rangle = (2\pi)^{-1/2} c_0 N_A^{-2} P_{123} \times \\ \times [(i\omega_1 - \Delta)_1^{-1}\,\delta(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3)\,(-i\omega_3 - \Delta)_3^{-1}]\,\delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3).\end{gathered} \tag{23.38}$$

Здесь в правую часть входят операторы Лапласа. Чтобы от них избавиться, вместо записи оператора $(i\omega_1 - \Delta)^{-1}$ можно производить интегрирование с соответствующей функцией Грина или, что проще, перейти к спектрам

$$c(\boldsymbol{k}, \omega) = (2\pi)^{-3/2}\int \exp(i\boldsymbol{kr})\,c(\boldsymbol{r}, \omega)\,d\boldsymbol{r} = \\ = (2\pi)^{-2}\int \exp(i\boldsymbol{kr} - i\omega t)\,c(\boldsymbol{r}, t)\,d\boldsymbol{r}\,dt.$$

При этом из (38) получаем

$$\langle c(\boldsymbol{k}_1, \omega_1), c(\boldsymbol{k}_2, \omega_2), c(\boldsymbol{k}_3, \omega_3)\rangle = \\ = S(\boldsymbol{k}_1, \omega_1, \boldsymbol{k}_2, \omega_2)\,\delta(\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2 + \boldsymbol{k}_3)\,\delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3),$$

где S по определению, данному в приложении П6, есть комбинированная спектральная плотность, которая в данном случае задается равенством

$$S(\boldsymbol{k}_1, \omega_1, \boldsymbol{k}_2, \omega_2) = (2\pi)^{-2} c_0 N_A^{-2} P_{123}\,[(i\omega_1 + k_1^2)^{-2}(-i\omega_3 + k_3^2)^{-1}]$$

$(\omega_3 = -\omega_1 - \omega_2)$. К этому результату можно присоединить равенства

$$\begin{gathered}\langle c(\boldsymbol{k}_1, \omega_1), c(\boldsymbol{k}_2, \omega_2)\rangle = S(\boldsymbol{k}_1, \omega_1)\,\delta(\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2)\,\delta(\omega_1 + \omega_2),\\ S(\boldsymbol{k}_1, \omega_1) = 2c_0 N_A^{-1} k_1^2 (\omega_1^2 + k_1^4)^{-1},\end{gathered}$$

легко получаемые при помощи линейного ФДС (22.20), а также формулы (22.5).

7. Импедансы и адмитансы электромагнитного поля в среде с кубической нелинейностью. Случай кубической нелинейности в зависимостях $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{E})$ и $\boldsymbol{j}(\boldsymbol{E})$ рассматривался в п. 13.8, причем среда предполагалась изотропной. В данном случае

$$D_k = \varepsilon_1 E_k + \varepsilon_3 E^2 E_k, \quad j_k = \sigma E_k + \lambda E^2 E_k. \tag{23.39}$$

Продолжим это рассмотрение. Из первого равенства (39) нетрудно получить

$$E_k = \varepsilon_1^{-1}(D_k - \varepsilon_1^{-3}\varepsilon_3 D^2 D_k) + O(D^4).$$

При этом $E_k = \partial u/\partial D_k$ в силу (12.52). Интегрируя равенство

$$\partial u/\partial D_k = \varepsilon_1^{-1} D_k - \varepsilon_1^{-4}\varepsilon_3 D^2 D_k,$$

находим

$$u(\boldsymbol{D},\ \boldsymbol{B}) = {}^1/_2\varepsilon_1^{-1} D^2 - {}^1/_4\varepsilon_1^{-4}\varepsilon_3 D^4 + \mathrm{const}\,(\boldsymbol{B})$$

или, если учесть (12.51),

$$u(\boldsymbol{D},\ \boldsymbol{B}) = {}^1/_2\left(\varepsilon_1^{-1} D^2 + \mu^{-1} B^2\right) - {}^1/_4\varepsilon_1^{-4}\varepsilon_3 D^4 + \mathrm{const}. \qquad (23.40)$$

Зная плотность энергии (40), а значит, и суммарную энергию (12.50), а также феноменологические уравнения (13.62), можно, взяв в качестве вектора внутренних параметров $\boldsymbol{A}$ переменные $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})$, $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r})$, по формулам из пп. 22.4—22.7 определить четверной коррелятор (с точностью до диссипационно-неопределяемых параметров) и четырехиндексные производные от корреляторов по силам. При этом, конечно, придется обращать 6×6-матрицу $Z_{\alpha,\beta}(\omega_1,\ \omega_2)$, чтобы найти $Y_{\alpha,\beta}(\omega_1,\ \omega_2)$. Чтобы упростить выкладки, пойдем другим путем. В качестве вектора внутренних параметров $\boldsymbol{A}$ возьмем $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r})$. Тогда в роли параметров $\tilde{\boldsymbol{A}}$ (см. (22.44)) будут выступать переменные, обладающие свойством $d\tilde{\boldsymbol{A}}/dt = \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r})$. Нетрудно понять, что имеется простая связь между $\tilde{\boldsymbol{A}}$ и векторным потенциалом $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$, взятым в той калибровке, при которой справедливы равенства

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}) = -\dot{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{r}), \quad \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) = \mathrm{rot}\,\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}). \qquad (23.41)$$

Очевидно, что $\tilde{\boldsymbol{A}}$ совпадает с $-\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$.

Если имеются внешние по отношению к полю сторонние заряды и токи, то, как известно, им соответствует добавочная энергия

$$V = \int \left(\varphi\rho^{\text{стор}} - \boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{j}^{\text{стор}}\right) d\boldsymbol{r}. \qquad (23.42)$$

При калибровке (41) скалярный потенциал равен нулю и (42) принимает вид

$$V = -\int \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})\cdot \boldsymbol{j}^{\text{стор}}(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r}.$$

Данное выражение следует сравнивать с выражением $V = -\tilde{A}_\alpha \tilde{h}_\alpha$, определяющим добавочную энергию, обусловленную действием внешних сил $\tilde{\boldsymbol{h}}$, сопряженных с $\tilde{\boldsymbol{A}}$. Поскольку $\tilde{\boldsymbol{A}} = -\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$, то

$$\tilde{\boldsymbol{h}} = -\boldsymbol{j}^{\text{стор}}(\boldsymbol{r}).$$

При наличии сторонних токов вместо второго равенства (39) будем иметь

$$j_k = \sigma E_k + \lambda E^2 E_k + j_k^{\text{стор}}. \qquad (23.43)$$

Подставляя первое равенство (39), (43), а также (41) в уравнения Максвелла (12.53), получим

$$\left(\varepsilon_1 \frac{\partial}{\partial t} + \sigma\right) \dot{\boldsymbol{A}} + \mu^{-1}\left(\mathrm{grad\,div}\,\boldsymbol{A} - \Delta \boldsymbol{A}\right) + \left(\varepsilon_3 \frac{\partial}{\partial t} + \lambda\right) |\dot{\boldsymbol{A}}|^2 \dot{\boldsymbol{A}} = \boldsymbol{j}^{\text{стор}}. \qquad (23.44)$$

В силу равенств $\boldsymbol{E} = -\dot{\boldsymbol{A}} = \widetilde{\boldsymbol{J}}$, $\boldsymbol{j}^{\text{стор}} = -\widetilde{\boldsymbol{h}}$ это уравнение является конкретизацией уравнения (22.61) для рассматриваемого случая. Вводя оператор $p = \partial/\partial t$, уравнение (44) можно записать так:

$$(p\varepsilon_1 + \sigma)\widetilde{\boldsymbol{J}} - (p\mu)^{-1}[\nabla^2\widetilde{\boldsymbol{J}} - \nabla(\nabla\cdot\widetilde{\boldsymbol{J}})] + (p\varepsilon_3 + \lambda)|\widetilde{\boldsymbol{J}}|^2\widetilde{\boldsymbol{J}} = \widetilde{\boldsymbol{h}}.$$

Сравнивая это уравнение с обычным уравнением

$$\widetilde{Z}_{1,2}J_2 + {}^1/_6\widetilde{Z}_{1,234}\widetilde{J}_2\widetilde{J}_3\widetilde{J}_4 = \widetilde{h}_1, \tag{23.45}$$

получаем линейный и кубический импедансы

$$\widetilde{Z}_{1,2} = (p_1\mu)^{-1}\{[p_1\mu(p_1\varepsilon_1 + \sigma) - \nabla_1^2]\delta_{j_1j_2} + \nabla_{j_1}\nabla_{j_2}\}\,\delta(\boldsymbol{r}_{12})\,\delta(t_{12}), \tag{23.46}$$

$$\widetilde{Z}_{1,234} = 2(p_1\varepsilon_3 + \lambda)I_{j_1j_2j_3j_4}\delta(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3, \boldsymbol{r}_4)\,\delta(t_1, t_2, t_3, t_4),$$

где $I_{jlmn} = \delta_{jl}\delta_{mn} + \delta_{jm}\delta_{ln} + \delta_{jn}\delta_{lm}$. Если перейти к спектрам, то равенства (46) примут вид

$$\widetilde{Z}_{j,l}(\boldsymbol{k}, \omega, \boldsymbol{k}', \omega') =$$
$$= (-i\omega\mu)^{-1}\{[i\omega\mu(i\omega\varepsilon_1 - \sigma) + k^2]\delta_{jl} - k_jk_l\}\,\delta(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{k}')\,\delta(\omega + \omega'), \tag{23.47}$$

$$\widetilde{Z}_{1,234} = 2(2\pi)^{-4}(-i\omega_1\varepsilon_3 + \lambda)I_{j_1j_2j_3j_4}\delta(\boldsymbol{k}_1 + \cdots + \boldsymbol{k}_4)\delta(\omega_1 + \cdots + \omega_4). \tag{23.48}$$

Здесь p поменялось на $-i\omega$, поскольку импедансы в отличие от адмитансов являются контравариантными в смысле п. 16.2. Выражение $i\omega\varepsilon_1 + \sigma$ будем трактовать как $i\omega\varepsilon(\omega)$, где $\varepsilon(\omega)$ — полная линейная диэлектрическая проницаемость.

Обращая линейный импеданс (47) по формуле $Y_{12} = Z_{12}^{-1}$, находим соответствующий адмитанс

$$\widetilde{Y}_{j,l}(\boldsymbol{k}, \omega, \boldsymbol{k}', \omega') =$$
$$= i\omega\mu\,[k^2 - \omega^2\mu\varepsilon(\omega)]^{-1}\left[\delta_{jl} - \frac{k_jk_l}{\omega^2\mu\varepsilon(\omega)}\right]\delta(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{k}')\,\delta(\omega + \omega') \equiv$$
$$\equiv y_{jl}(\boldsymbol{k}, \omega)\,\delta(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{k}')\,\delta(\omega + \omega'). \tag{23.49}$$

Правильность данного выражения можно проверить непосредственно вычисляя матричное произведение $\widetilde{Z}_{1,2}\widetilde{Y}_{2,3}$. Используя (49), по формуле $\beta\langle\widetilde{I}_1, \widetilde{I}_2\rangle_0 = Y_{1,2} + Y_{2,1}$, соответствующей (17.62), нетрудно найти двойной коррелятор:

$$\beta\langle E_j(\boldsymbol{k}, \omega), E_l(\boldsymbol{k}', \omega')\rangle_0 =$$
$$= -\omega\mu\,\mathrm{Im}\left\{[k^2 - \omega^2\mu\varepsilon(\omega)]^{-1}\left[\delta_{jl} - \frac{k_jk_l}{\omega^2\mu\varepsilon(\omega)}\right]\right\}\delta(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{k}')\,\delta(\omega + \omega')$$

Нулик в правой части указывает, что коррелятор соответствует нулевым сторонним токам $\boldsymbol{j}^{\text{стор}}$.

8. Диссипационно-неопределяемые функции и четверной коррелятор электромагнитного поля. Перейдем к отысканию четверного коррелятора электрического поля в спектральной форме. Зная кубический импеданс (48) и адмитанс (49), нетрудно найги кубический адмитанс

$$\widetilde{Y}_{1,\,234} = -\widetilde{Y}_1 \widetilde{Z}_{1,\,234} \widetilde{Y}_2 \widetilde{Y}_3 \widetilde{Y}_4 =$$
$$= -2\,(2\pi)^{-4}\,(i\omega_1\varepsilon_3 + \lambda)\, y_{j_1 l}(\boldsymbol{k}_1,\ \omega_1)\, l_{lmns} y^*_{mj_2}(\boldsymbol{k}_2,\ \omega_2)\, y^*_{nj_3}(\boldsymbol{k}_3,\ \omega_3) \times$$
$$\times\, y^*_{sj_4}(\boldsymbol{k}_4,\ \omega_4)\,\delta(\boldsymbol{k}_1 + \cdots + \boldsymbol{k}_4)\,\delta(\omega_1 + \cdots + \omega_4). \qquad (23.50)$$

Он позволяет найти диссипационно-определяемые части (18.67) четырехиндексных функций, в частности, четверного коррелятора. Для вычисления диссипационно-неопределяемых частей используем тот же метод, что и в пп. 22.5, 22.6. В п. 13.8 найдены коэффициенты (13.65) кинетического уравнения, соответствующие феноменологическим уравнениям (13.62). Вводя в эти уравнения флуктуации, описываемые указанными коэффициентами, получаем уравнение Ланжевена

$$\dot{D}_l = (\operatorname{rot} \boldsymbol{H})_l - j_l(\boldsymbol{E}) + \eta_l(\boldsymbol{r},\ t,\ \boldsymbol{E})$$

(второе уравнение для нас несущественно). Здесь $\eta_l\,(\boldsymbol{r},\,t) = -(j_{\text{ф}})_l$ — флуктуационные воздействия, имеющие физический смысл сторонних флуктуационных токов, взятых с обратным знаком. Их статистические свойства определяются коэффициентамн кинетического уравнения

$$\langle \eta_{l_1}(\boldsymbol{r}_1,\ t_1),\ \ldots,\ \eta_{l_m}(\boldsymbol{r}_m,\ t_m)\rangle_{\boldsymbol{E}} =$$
$$= K_{l_1 \ldots l_m}(\boldsymbol{r}_1,\ \ldots,\ \boldsymbol{r}_m,\ \boldsymbol{E})\,\delta(t_1,\ \ldots,\ t_m),$$

где слева стоят условные корреляторы, соответствующие фиксированному вектору $\boldsymbol{E}$. Используя третью формулу (13.65), следовательно, имеем

$$\langle \eta_j(\boldsymbol{r}_1,\ t_1),\ \eta_l(\boldsymbol{r}_2,\ t_2)\rangle_{\boldsymbol{E}} =$$
$$= kT\,[2\sigma\delta_{jl} + (2\lambda + c_1 + c_2)\,E^2\delta_{jl} + (4\lambda + 2c_2)\,E_jE_l]\,\delta(\boldsymbol{r}_{12})\,\delta(t_{12}). \qquad (23.51)$$

С другой стороны, в данном случае, как и в других, справедливо стохастическое представление (21.50), где в данном случае J нужно поменять на $\widetilde{J}$. При этом в силу (20.68) имеем

$$\langle \widetilde{\mathscr{E}}_1,\ \widetilde{\mathscr{E}}_2\rangle_{\widetilde{J}} = \widetilde{Z}_{12} + {}^1\!/_2\,\widetilde{Z}_{12,\,34}\widetilde{J}_3\widetilde{J}_4. \qquad (23.52)$$

Здесь, как указывалось, $\widetilde{J} = \boldsymbol{E}\,(\boldsymbol{r})$. Какой физический смысл в данном случае имеют случайные силы $\widetilde{\mathscr{E}}$? Вообще говоря, справедливо стохастическое равенство

$$\widetilde{Z}_{1,\,2}J_2 + {}^1\!/_6\,\widetilde{Z}_{1,\,234}\widetilde{J}_2\widetilde{J}_3\widetilde{J}_4 = \widetilde{h}_1 + \widetilde{\mathscr{E}}_1$$

типа (21.4), которое заменяет (45). Но в нашем случае $\widetilde{\boldsymbol{h}}_1 = -\boldsymbol{j}^{\text{стор}}(\boldsymbol{r})$. Поэтому $\widetilde{\boldsymbol{h}}_1 + \widetilde{\mathscr{E}}_1$, естественно, имеет смысл $-\boldsymbol{j}^{\text{стор}} - \boldsymbol{j}_{\text{ф}}$, т. е. $\widetilde{\mathscr{E}}_1 = -\boldsymbol{j}_{\text{ф}}\,(\boldsymbol{r})$. Вспоминая, что $\boldsymbol{\eta}\,(\boldsymbol{r}) = -\boldsymbol{j}_{\text{ф}}\,(\boldsymbol{r})$, видим, что $\widetilde{\mathscr{E}}$ совпадает с $\eta(\boldsymbol{r})$. Поэтому формула (51) совпадает с (52), и из (51) легко найти функцию $\tilde{Z}_{12,\,34}$. Дифференцирование правой части (51) по E_{j_3} и E_{j_4} дает

$$\tilde{Z}_{12,\,34} = kT\,[2\,(2\lambda + c_1 + c_2)\,\delta_{j_1 j_2}\delta_{j_3 j_4} +$$
$$+ (4\lambda + 2c_2)\,(\delta_{j_1 j_3}\delta_{j_2 j_4} + \delta_{j_1 j_4}\delta_{j_2 j_3})]\,\delta(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{r}_3,\ \boldsymbol{r}_4)\,\delta(t_1,\ t_2,\ t_3,\ t_4). \tag{23.53}$$

Теперь, используя (53) и кубический импеданс из (46), по формуле (22.77) можно получить диссипационно-неопределяемую функцию:

$$\beta\tilde{Z}^{(2)}_{12,\,34} = 2\,\{c_1\delta_{j_1 j_2}\delta_{j_3 j_4} + [c_2 - (p_1 + p_2)\,\varepsilon_3]\,I_{j_1 j_2 j_3 j_4}\} \times$$
$$\times\,\delta(\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{r}_3,\ \boldsymbol{r}_4)\,\delta(t_1,\ t_2,\ t_3,\ t_4)$$

или, в спектральной форме,

$$\beta\tilde{Z}^{(2)}_{12,\,34} = (2\pi)^{-4}\,\{2c_1\delta_{j_1 j_2}\delta_{j_3 j_4} + [2c_2 + 2i\,(\omega_1 + \omega_2)]\,I_{j_1 \ldots j_4}\} \times$$
$$\times\,\delta(\boldsymbol{k}_1 + \cdots + \boldsymbol{k}_4)\,\delta(\omega_1 + \cdots + \omega_4).$$

Теперь мы можем по формуле (22.68) при учете (49) найти соответствующую Y-функцию:

$$\beta\tilde{Y}^{(2)}_{12,\,34} = 2\,(2\pi)^{-4}\,y_{j_1 l}(\boldsymbol{k}_1,\ \omega_1)\,y_{j_2 m}(\boldsymbol{k}_2,\ \omega_2)\,\{c_1\delta_{lm}\delta_{ns} +$$
$$+ (c_2 - i\omega_1 - i\omega_2)\,I_{lmns}\}\,y^*_{nj_3}(\boldsymbol{k}_3,\ \omega_3)\,y^*_{sj_4}(\boldsymbol{k}_4,\ \omega_4) \times$$
$$\times\,\delta(\boldsymbol{k}_1 + \cdots + \boldsymbol{k}_4)\,\delta(\omega_1 + \cdots + \omega_4). \tag{23.54}$$

Равенства (50) и (54) позволяют найти коррелятор электрического поля. При этом следует использовать ФДС

$$\beta^3 Y_{1234} = P_{(1234)}\left(Y_{1,\,234} + Y^{\text{в}}_{1,\,234}\right) + \beta P_{(234)}\,[P_{14}Y^{(2)}_{12,\,34}]$$

из п. 18.9. Результирующая формула имеет вид

$$\beta^3\langle E_1,\ E_2,\ E_3,\ E_4\rangle = 2\,(2\pi)^{-4}\,\{-P_{(1234)}\,[2\,\mathrm{Re}\,(i\omega_1\varepsilon_3 + \lambda) \times$$
$$\times\,y_{j_1 l}(\boldsymbol{k}_1,\ \omega_1)\,I_{lmns}y^*_{mj_2}(\boldsymbol{k}_2,\ \omega_2)\,y^*_{nj_3}(\boldsymbol{k}_3,\ \omega_3)\,y^*_{sj_4}(\boldsymbol{k}_4,\ \omega_4)] +$$
$$+ P_{(234)}\,[P_{14}y_{j_1 l}(\boldsymbol{k}_1,\ \omega_1)\,y_{j_2 m}(\boldsymbol{k}_2,\ \omega_2)\,(c_1\delta_{lm}\delta_{ns} +$$
$$+ (c_2 - i\omega_1 - i\omega_2)\,I_{lmns})\,y^*_{nj_3}(\boldsymbol{k}_3,\ \omega_3)\,y^*_{sj_4}(\boldsymbol{k}_4,\ \omega_4)]\} \times$$
$$\times\,\delta(\boldsymbol{k}_1 + \cdots + \boldsymbol{k}_4)\,\delta(\omega_1 + \cdots + \omega_4) \tag{23.55}$$

($E_1 = E_{j_1}(\boldsymbol{k}_1)$ и т. п.). Тем самым найдена четверная пространственно-временная спектральная плотность флуктуаций поля $\boldsymbol{E}$. Кроме того, по соотношениям

$$\begin{aligned} &\beta^2\tilde{Y}_{123,\,4} = P_{(123)}\tilde{Y}_{1,\,234} + \tilde{Y}^{\text{в}}_{4,\,123} + \beta P_{(123)}\tilde{Y}^{(2)}_{12,\,34}, \\ &\beta\tilde{Y}_{12,\,34} = P_{12}\tilde{Y}_{1,\,234} + \beta\tilde{Y}^{(2)}_{12,\,34} \end{aligned} \tag{23.56}$$

(см. п. 18.9) можно найти производные

$$\delta\langle E_1,\ E_2,\ E_3\rangle/\delta j_4^{\text{стор}} = -\tilde{Y}_{123,\,4},$$
$$\delta^2\langle E_1,\ E_2\rangle/\delta j_3^{\text{стор}}\delta j_4^{\text{стор}} = \tilde{Y}_{12,\,34},$$

а значит, и неравновесные корреляторы

$$\langle E_1,\ E_2,\ E_3\rangle = -\tilde{Y}_{123,\,4}\, j_4^{\text{стор}},$$

$$\langle E_1,\ E_2\rangle = \langle E_1,\ E_2\rangle_0 + {}^1/_2 \tilde{Y}_{12,\,34} j_3^{\text{стор}} j_4^{\text{стор}}.$$

Во все эти функции будут входить только две диссипационно-неопределяемых постоянных c_1 и c_2.

Получаемые описанным способом результаты можно обобщить и на тот немарковский случай, когда имеется пространственная или (и) временная дисперсия. При наличии обеих дисперсий вместо (39) будем иметь

$$j_k(\boldsymbol{r},\ t) = \int \sigma(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}',\ t-t')\, E_k(\boldsymbol{r}',\ t')\, d\boldsymbol{r}'\, dt' +$$
$$+ \int \lambda(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1,\ \boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_2,\ \boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_3,\ t-t_1,\ t-t_2,\ t-t_3) \times$$
$$\times E_j(\boldsymbol{r}_1,\ t_1)\, E_j(\boldsymbol{r}_2,\ t_2)\, E_k(\boldsymbol{r}_3,\ t_3)\, d\boldsymbol{r}_1\, d\boldsymbol{r}_2\, d\boldsymbol{r}_3\, dt_1\, dt_2\, dt_3$$

и аналогично для второго равенства. На спектральном языке это обозначает, что σ и ε_1 становятся функциями от $\boldsymbol{k}$ и ω, а λ и ε_3 — функциями от $\boldsymbol{k}_1$, $\boldsymbol{k}_2$, $\boldsymbol{k}_3$, ω_1, ω_2, ω_3. Полная диэлектрическая проницаемость теперь будет такой:

$$\varepsilon(\boldsymbol{k},\ \omega) = \varepsilon_1(\boldsymbol{k},\ \omega) + (i\omega)^{-1}\sigma(\boldsymbol{k},\ \omega).$$

При этом формула (55) и другие аналогичные формулы, получаемые при помощи (56), сохраняют свое значение, если в них поменять ε_1, σ, ε_3, λ (и может быть μ) на соответствующие функции от частот и волновых векторов. Постоянные c_1, c_2, естественно, также меняются на функции c_1 $(\boldsymbol{k}_1,\ \boldsymbol{k}_2,\ \boldsymbol{k}_3,\ \omega_1,\ \omega_2,\ \omega_3)$, c_2 $(\boldsymbol{k}_1,\ \boldsymbol{k}_2,\ \boldsymbol{k}_3,\ \omega_1,\ \omega_2,\ \omega_3)$. При этом происходит сильное увеличение относительного веса диссипационно-неопределяемых факторов. Тем не менее их относительный вес все равно остается небольшим.

В самом деле, коррелятор $\langle E_1,\ E_2,\ E_3,\ E_4\rangle$ содержит 15 независимых функций от $\boldsymbol{k}_1, \ldots, \boldsymbol{k}_4$, $\omega_1, \ldots, \omega_4$, поскольку симметричный тензор четвертого ранга, индексы которого пробегают значения 1, 2, 3, имеет 15 независимых элементов. Матрица $\delta\langle E_1,\ E_2,\ E_3\rangle/\delta\bar{h}_4$ содержит, как показывает подсчет, 30 независимых функций. Матрица $\delta^2\langle E_1,\ E_2\rangle/\delta\bar{h}_3\delta\bar{h}_4$ содержит 36 независимых функций. Всего имеется 81 функция от $\boldsymbol{k}_1$, $\boldsymbol{k}_2$, $\boldsymbol{k}_3$, ω_1, ω_2, ω_3, и все они задаются двумя диссипационно-неопределяемыми функциями от указанных аргументов.

Число найденных, т. е. выраженных через c_1, c_2, функций будет еще больше, если при помощи соотношения $\boldsymbol{B} = -(i\omega)^{-1}\operatorname{rot}\boldsymbol{E}$, вытекающего из (41), найти корреляторы магнитного поля. Устранить неопределенность, остающуюся после фиксации феноменологического уравнения, можно, обратившись к той или иной модели электропроводности среды.

Коррелятор (55) в соответствии с формулой

$$\langle E_1E_2E_3E_4\rangle = P_{(234)}\langle E_1,\ E_2\rangle\langle E_3,\ E_4\rangle + \langle E_1,\ E_2,\ E_3,\ E_4\rangle \qquad (23.57)$$

определяет четверной момент поля более точно, чем в соответствии с теорией гауссовых флуктуаций, обусловливающей в (57) члены типа $\langle E_1, E_2\rangle \langle E_3, E_4\rangle$. Правда, негауссов член в правой части (57) относительно невелик по сравнению с первыми членами, но он имеет совершенно другое поведение. Члены $P_{(234)} \langle E_1, E_2\rangle \langle E_3, E_4\rangle$ отличны от нуля только на диагоналях $\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2 = 0$, $\omega_1 + \omega_2 = 0$; $\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_3 = 0$, $\omega_1 + \omega_3 = 0$; $\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_4 = 0$, $\omega_1 + \omega_4 = 0$. Вне этих диагоналей на спектральную плотность флуктуаций влияет только негауссов член. Отсюда видно, что негауссов член — четверной коррелятор — иногда является существенным, несмотря на свою малость.

§ 24. Другие типы применений нелинейных ФДС

1. Определение диссипационно-неопределяемой функции $Z_{12,34}$ при помощи диодной модели нелинейного сопротивления. Диодная модель, рассмотренная в п. 7.2, относится к схеме, изображенной на рис. 7.1. Для нее справедливо уравнение (7.13). В симметричном случае, что соответствует значениям $p = q = {}^1/_2$, из (7.14), пренебрегая в экспоненте малыми членами $\beta e^2/(8C)$, имеем такую характеристику:

$$f(V) = 2I_1 \operatorname{sh}(\beta eV/2) = 2I_1 [\beta eV/2 + {}^1/_6 (\beta eV/2)^3 + \ldots] =$$
$$= \beta e I_1 V + {}^1/_{24}\beta^3 e^3 I_1 V^3 + \ldots$$

Формулой (23.27) задается обратная зависимость $f^{-1}(I) = RI + {}^1/_6 \lambda I^3$. Определяя итерациями обратную функцию, нетрудно получить

$$R = (\beta e I_1)^{-1}, \quad \lambda = -{}^1/_4 \beta^3 e^3 I_1 (\beta e I_1)^{-4} = -\left(4\beta e I_1^3\right)^{-1}. \tag{24.1}$$

Пользуясь изображением (7.25) и учитывая (5.31), нетрудно получить для диодной модели

$$\varkappa_1(U) = -2I_1 \operatorname{sh}({}^1/_2 \beta e U) = -\beta e I_1 U - {}^1/_{24}\beta^3 e^3 I_1 U^3,$$
$$\varkappa_{11}(U) = 2eI_1 \operatorname{ch}({}^1/_2 \beta e U) = 2eI_1 + {}^1/_4 \beta^2 e^3 I_1 U^2. \tag{24.2}$$

Отсюда имеем

$$l_{1,1} = -\beta e I_1, \quad l_{1,111} = -{}^1/_4 \beta^3 e^3 I_1, \quad l_{11} = 2eI_1, \quad l_{11,11} = {}^1/_2 \beta^2 e^3 I_1.$$

Следовательно, по формуле (10.23) для этих значений получаем

$$c_{11,11} = \beta l_{11,11} + 2l_{1,111} = 0, \tag{24.3}$$

т. е. в данном марковском примере для диодной модели диссипационно-неопределяемый параметр $c_{11,\,11}$ равен нулю.

Если мы хотим узнать диссипационно-неопределяемые параметры и функции для других схем, в которые вставлено данное нелинейное сопротивление, то целесообразно применить общие немарковские методы анализа, основанные на использовании функций $Z_{\ldots}$ или $Q_{\ldots}$.

Чтобы применить немарковские методы к данному случаю, введем в схему, изображенную на рис. 7.1, источник внешней э. д. с. h. Получим схему, изображенную на рис. 24.1. В этом случае, вместо уравнения (7.13), будет справедливо уравнение

$$I = -f\,(Q/C - h). \tag{24.4}$$

Разрешая это уравнение относительно $Q/C - h$ и учитывая, что, как указывалось, $f^{-1}(I) = RI + {}^1/_6\lambda I^3$, получим

$$I/(pC) - h = -RI - {}^1/_6\lambda I^3,$$

т. е.

$$h = [R + (pC)^{-1}]\, I + {}^1/_6\lambda I^3.$$

Это уравнение описывает баланс напряжений. Сравнивая его с (20.5), находим соответствующие данной схеме импедансы

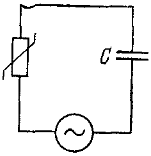

Рис. 24.1

$$Z_{1,\,2} = [R + (p_1C)^{-1}]\,\delta\,(t_{12}),$$

$$Z_{1,\,234} = \lambda\delta\,(t_1,\, t_2,\, t_3,\, t_4) \qquad (Z_{1,\,23} = 0). \tag{24.5}$$

Перейдем к рассмотрению флуктуаций в системе. Поскольку процесс в цепи на рис. 7.1 является марковским, феноменологическому уравнению (7.13) соответствует уравнение Ланжевена

$$\dot{Q} = -f\,(Q/C) + I_\text{ф}\,(Q,\ t), \tag{24.6}$$

где $I_\text{ф}\,(Q,\ t)$ — дельта-коррелированный (при фиксированном Q) флуктуационный ток

$$\langle I_\text{ф}(Q,\ t_1),\ I_\text{ф}(Q,\ t_2)\rangle_Q = K_{11}(Q)\,\delta\,(t_{12});$$

$K_{11}\,(Q) = \varkappa_{11}\,(Q/C)$ — коэффициент кинетического уравнения. Учитывая второе равенство (2), имеем

$$\langle I_\text{ф}(t_1),\ I_\text{ф}(t_2)\rangle_Q = [2eI_1 + {}^1/_4\beta^2e^3I_1\,(Q/C)^2]\,\delta\,(t_{12}). \tag{24.7}$$

Воспользуемся стохастическим представлением флуктуационного тока

$$I_\text{ф}\,(Q,\, t) = \sigma\,(Q/C)\,\xi\,(t), \tag{24.8}$$

где

$$\sigma^2\,(U) = 2eI_1 + {}^1/_4\beta^2e^3I_1U^2, \tag{24.9}$$

чтобы выполнялось равенство (7). Здесь ξ — не зависящая от Q и I случайная функция с нулевым средним значением и коррелятором

$$\langle\xi\,(t_1),\ \xi\,(t_2)\rangle = \delta\,(t_{12}). \tag{24.10}$$

Выражение (8) следует подставить в уравнение (6).

Если в цепь включен источник внешней э. д. с. (рис. 24.1), то вместо (8), естественно, следует брать выражение

$$I_\text{ф}\,(t) = \sigma\,(Q/C - h)\,\xi\,(t).$$

Добавляя его в правую часть уравнения с силой h типа (4), будем иметь такое уравнение Ланжевена:

$$I = -R^{-1}(Q/C - h) + {}^1/_6 R^{-4}\lambda (Q/C - h)^3 + \sigma (Q/C - h)\,\xi(t). \tag{24.11}$$

Разрешим это равенство относительно h. Предварительно его целесообразно записать в виде

$$I = -R^{-1}(Q/C - h - \mathscr{E}) + {}^1/_6 R^{-4}\lambda (Q/C - h - \mathscr{E})^3 + \ldots, \tag{24.12}$$

где $\mathscr{E}$ — случайная функция, определяемая равенством

$$R^{-1}\mathscr{E} - {}^1/_2 R^{-4}\lambda\,[(Q/C - h)^2\,\mathscr{E} + O(\mathscr{E}^2)] = \sigma(Q/C - h)\xi(t), \tag{24.13}$$

получаемым путем сопоставления (11) и (12).

Из (12) имеем

$$h + \mathscr{E} - Q/C = RI + {}^1/_6\lambda I^3$$

и, следовательно,

$$h + \mathscr{E} = (R + (pC)^{-1})\,I + {}^1/_6\lambda I^3.$$

В силу (5) это равенство совпадает с уравнением

$$h_1 + \mathscr{E}_1 = Z_{1,2}I_2 + {}^1/_6 Z_{1,234}I_2I_3I_4,$$

которое эквивалентно (21.4). Из формулы (13), если в ней пренебречь членами $O(\mathscr{E}^2)$, получаем, что флуктуационная сила $\mathscr{E}(t)$ имеет вид

$$\mathscr{E} = [R^{-1} - {}^1/_2 R^{-4}\lambda (Q/C - h)^2]^{-1}\,\sigma(Q/C - h)\,\xi =$$
$$= R\,[1 + {}^1/_2 R^{-3}\lambda (Q/C - h)^2]\,\sigma(Q/C - h)\,\xi. \tag{24.14}$$

Используем равенство (9), которое в силу (1) можно записать в виде

$$\sigma^2(U) = kT\,(2R^{-1} - R^{-4}\lambda U^2).$$

В рамках рассматриваемого приближения из него получаем

$$\sigma(U) = (2kTR^{-1})^{1/2}\,(1 - {}^1/_2 R^{-3}\lambda U^2)^{1/2} = (2kTR^{-1})^{1/2}\,(1 - {}^1/_4 R^{-3}\lambda U^2).$$

Подстановка этого равенства в (14) дает

$$\mathscr{E} = (2kTR)^{1/2}\,[1 + {}^1/_4 R^{-3}\lambda (Q/C - h)^2]\,\xi. \tag{24.15}$$

Члены порядка $(Q/C - h)^4$ и выше здесь не учитываются. В (15) нетрудно выразить $Q/C - h$ через ток I, используя линейную часть уравнения (11). После этого будем иметь

$$\mathscr{E} = (2kTR)^{1/2}\,(1 + {}^1/_4 R^{-1}\lambda I^2)\,\xi. \tag{24.16}$$

Используя эту формулу, а также (10), найдем коррелятор флуктуационной силы при фиксированном токе

$$\langle \mathscr{E}(t_1),\ \mathscr{E}(t_2)\rangle_I = 2kTR\,(1 + {}^1/_2 R^{-1}\lambda I^2)\,\delta(t_{12}) = (2kTR + kT\lambda I^2)\,\delta(t_{12}). \tag{24.17}$$

Однако согласно второму равенству (20.68) коррелятор (17) должен равняться $Z_{12} + {}^1/_2 Z_{12,\,34}I_3I_4$. Путем сравнения получаем

$$Z_{12,\,34} = 2kT\lambda\ \delta(t_1,\ t_2,\ t_3,\ t_4). \tag{24.18}$$

С другой стороны, согласно общей теории в неквантовом случае справедлива формула

$$Z_{12,34} = kT(Z_{1,234} + Z_{2,134}) + Z^{(2)}_{12,34} \tag{24.19}$$

(см. (21.47)), которая в силу (5) дает

$$Z_{12,34} = 2kT\lambda\,\delta(t_1, t_2, t_3, t_4) + Z^{(2)}_{12,34}. \tag{24.20}$$

Приравнивая (18) и (20), получаем диссипационно-неопределяемую функцию

$$Z^{(2)}_{12,34} = 0. \tag{24.21}$$

Поэтому функция $Y^{(2)}_{12,34}$ также равна нулю.

2. Использование найденной функции $Z^{(2)}_{12,34}$ для примера из п. 23.5. До сих пор при определении $Z^{(2)}_{12,34}$ мы рассматривали только схемы, изображенные на рис. 7.1 и 24.1. Диссипационно-неопределяемая функция $Z^{(2)}_{12,34}$, как и импеданс $Z_{1,234}$, разумеется, не изменится, если данное нелинейное сопротивление включить в другую схему, скажем, в схему, изображенную на рис. 23.2. Предположим сначала, что двухполюсник $z(i\omega)$, изображенный на рис. 23.2, отсутствует. Тогда согласно (23.28) рассматриваемая система описывается уравнением

$$(i\omega L + R)\,I + {}^1/_6\lambda I^3 = \hbar. \tag{24.22}$$

Это значит, что линейный импеданс в данном случае равен $Z_{1,2} = (p_1 L + R)\,\delta(t_{12})$, а нелинейный — такой же, как и в предыдущем пункте. Поэтому в данном случае функции (18), (21) не изменяются и, следовательно, по-прежнему можно пользоваться формулой (16) для случайной э. д. с.

К рассматриваемой схеме можно применять также марковские методы. Полагая энергию индуктивности равной $LI^2/2$ и вводя импульс $p = LI$, из (22) при $\hbar = 0$ имеем уравнение

$$\dot{p} = -RI - {}^1/_6\lambda I^3. \tag{24.23}$$

Оно есть не что иное, как феноменологическое уравнение в приведенной форме. Пользуясь им, получаем

$$l_{1,1} = -R, \quad l_{1,111} = -\lambda.$$

При этом использование формулы (10.23) дает

$$l_{11,11} = kT\,(2\lambda + c_{11,11}), \tag{24.24}$$

где $c_{11,11}$ — диссипационно-неопределяемый параметр марковской теории, не обязанный совпадать с соответствующим параметром из п. 1.

Вводя случайную силу в уравнение (23), получаем уравнение Ланжевена

$$\dot{p} = -RI - {}^1/_6\lambda I^3 + \xi\,(I, t), \tag{24.25}$$

причем

$$\langle \xi(I,\ t_1)\,\xi(I,\ t_2)\rangle_I = K_{11}(I)\,\delta(t_{12}) = (l_{11} + {}^1/_2 l_{11,\,11} I^2)\,\delta(t_{12})$$

или, в силу (24),

$$\langle \xi(t_1),\ \xi(t_2)\rangle_I = kT\,[2R + (\lambda + {}^1/_2 c_{11,\,11})\,I^2]\,\delta(t_{12}). \tag{24.26}$$

Поскольку $\xi(t)$ имеет смысл э. д. с., это равенство совпадает с равенством (17). Сравнение дает $c_{11,\,11} = 0$. Далее, (26) совпадает с равенством

$$\langle \mathscr{E}_1,\ \mathscr{E}_2\rangle_J = kTZ_{12} + {}^1/_2 kT\,(Z_{1,\,234} + Z_{2,\,134})\,J_3J_4 + {}^1/_2 Z^{(2)}_{12,\,34} J_3J_4$$

немарковской теории. Здесь использовано (19). Поскольку $Z_{1,\,234} = \lambda\delta(t_1,\ \ldots,\ t_4)$, что вытекает из (22), отсюда получаем

$$Z^{(2)}_{12,\,34} = kTc_{11,\,11}\delta(t_1,\ \ldots,\ t_4).$$

В силу исчезновения $c_{11,\,11}$ эта функция равна нулю, что согласуется с (21).

Итак, диодная модель нелинейного сопротивления, введенная для схемы на рис. 7.1, как и любая другая модель, позволяет находить диссипационно-неопределяемые параметры и функции для других схем, содержащих данное нелинейное сопротивление. Это относится как к марковскому, так и к немарковскому варианту теории.

Функция $Z^{(2)}_{12,\,34}$ определяется равенством (21) также и в том случае, когда в цепь вставлен двухполюсник с импедансом $z(i\omega)$ (рис. 23.2). Вследствие (22.79) и равенства $s_{1111} = 0$, вытекающего из линейности индуктивности, имеем $q_{1111} = c_{11,\,11} = 0$. Тем самым по диодной модели определен параметр q_{1111}, входящий в формулы (23.32)—(23.34), соответствующие рассматриваемой схеме. Конечно, можно использовать и другие, более точные модели.

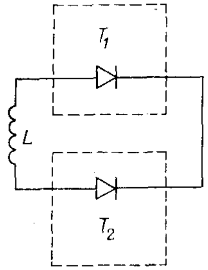

Рис. 24.2

3. Последовательное соединение нелинейных подсистем, имеющих различные температуры. Рассмотрим задачу другого типа, а именно, рассмотрим составную систему, разные части которой находятся при различных температурах. Примером является схема, изображенная на рис. 24.2, содержащая последовательно соединенные индуктивность и нелинейные сопротивления, каждое из которых имеет тепловой контакт со своей тепловой ванной, имеющей большую теплоемкость, так что температуру T_1 первого сопротивления и температуру T_2 второго можно считать неизменными.

Можно ли рассчитать ток в описанной цепи и его флуктуации, несмотря на то, что разные части системы имеют различную температуру? Строго говоря, ответ должен быть отрицательным, однако, если использовать ФДС третьего рода и считать возникающие шумовые э. д. с. привязанными к своим сопротивлениям, то такой расчет провести можно. В том, что при использовании ФДС флуктуационные силы можно считать привязанными к своим диссипативным элементам, состоит большое преимущество ФДС третьего рода перед ФДС второго рода.

Если две нелинейные подсистемы соединены последовательно, то полные импедансы равны сумме импедансов подсистем:

$$Z^{\text{п}}_{1,\,2}=Z^{(1)}_{1,\,2}+Z^{(2)}_{1,\,2},\quad Z^{\text{п}}_{1,\,23}=Z^{(1)}_{1,\,23}+Z^{(2)}_{1,\,23},\ \dots \tag{24.27}$$

Это связано с тем, что термодинамические силы h полной системы равны сумме $h^{(1)}+h^{(2)}$ сил, соответствующих подсистемам. Отождествляя сумму равенств

$$h^{(1)}_1=Z^{(1)}_{1,\,2}I_2+{}^1\!/_2Z^{(2)}_{1,\,23}I_2I_3+\dots,\quad h^{(2)}_1=Z^{(2)}_{1,\,2}I_2+{}^1\!/_2Z^{(2)}_{1,\,23}I_2I_3+\dots$$

с равенством

$$h_1=Z^{\text{п}}_{1,\,2}I_2+{}^1\!/_2Z^{\text{п}}_{1,\,23}I_2I_3+\dots,$$

получаем (27).

Для примера найдем коррелятор

$$\langle I_1,\ I_2\rangle=Y^{\text{п}}_{12}+Y^{\text{п}}_{12,\,3}h_3 \tag{24.28}$$

в указанной системе. Используя второе равенство (20.68), для каждой подсистемы имеем

$$\left\langle \mathscr{E}^{(l)}_1,\ \mathscr{E}^{(l)}_2\right\rangle_I=Z^{(l)}_{12}+Z^{(l)}_{12,\,3}I_3,\qquad l=1,\ 2,$$

или, если принять во внимание первые два ФДС (20.71),

$$\left\langle \mathscr{E}^{(l)}_1,\ \mathscr{E}^{(l)}_2\right\rangle_I=kT_l\left(Z^{(l)}_{1,\,2}+Z^{(l)}_{2,\,1}\right)+kT_l\left(Z^{(l)}_{1,\,23}+Z^{(l)}_{2,\,13}+Z^{(l)\,\text{в}}_{3,\,21}\right)I_3. \tag{24.29}$$

Полные случайные силы $\mathscr{E}$ равны сумме $\mathscr{E}^{(1)}+\mathscr{E}^{(2)}$. Поскольку $\mathscr{E}^{(1)}$, $\mathscr{E}^{(2)}$ статистически независимы друг от друга при фиксированном I, имеем

$$\langle \mathscr{E}_1,\ \mathscr{E}_2\rangle_I\equiv Z^{\text{п}}_{12}+Z^{\text{п}}_{12,\,3}I_3=\left\langle \mathscr{E}^{(1)}_1,\ \mathscr{E}^{(1)}_2\right\rangle+\left\langle \mathscr{E}^{(2)}_1,\ \mathscr{E}^{(2)}_2\right\rangle.$$

Суммируя оба выражения (29) для $l=1,\ 2$, получаем

$$\begin{aligned} Z^{\text{п}}_{12}&=\sum_{l=1}^{2}kT_l\left(Z^{(l)}_{1,\,2}+Z^{(l)}_{2,\,3}\right),\\ Z^{\text{п}}_{12,\,3}&=\sum_{l=1}^{2}kT_l\left(Z^{(l)}_{1,\,23}+Z^{(l)}_{2,\,13}+Z^{(l)\,\text{в}}_{3,\,21}\right). \end{aligned} \tag{24.30}$$

Но $Z^{\text{п}}_{12}$, $Z^{\text{п}}_{12,\,3}$ связаны с $Y^{\text{п}}_{12}$, $Y^{\text{п}}_{12,\,3}$ обычными соотношениями, рассмотренными в пп. 20.4—20.7. Так, используя равенство $Y_{12}=Y_1Y_2Z_{12}$, эквивалентное равенству $G_{12}=G_1G_2Q_{12}$, вытекающему из первых равенств (20.35), (20.49), будем иметь

$$Y^{\text{п}}_{12}=Y^{\text{п}}_{1,\,3}Y^{\text{п}}_{2,\,4}Z^{\text{п}}_{34}=Y^{\text{п}}_{1,\,3}Y^{\text{п}}_{2,\,4}\sum_{l=1}^{2}kT_l\left(Z^{(l)}_{3,\,4}+Z^{(l)}_{4,\,3}\right). \tag{24.31}$$

Далее, из вторых равенств (20.35) и (20.49) получаем

$$G_{12,\,3}=G_1G_2\left[Q_{12,\,3}-P_{12}Q_{1,\,43}Q_2G_{24}\right]G_3.$$

Переходя к функциям $Y\ldots$ и $Z\ldots$, отсюда будем иметь

$$Y_{12,\,3} = Y_1^{\text{п}} Y_2^{\text{п}} \left[Z_{12,\,3}^{\text{п}} - Z_{1,\,43}^{\text{п}} Z_2^{\text{п}} Y_{24}^{\text{п}} - Z_{2,\,43}^{\text{п}} Z_1^{\text{п}} Y_{14}^{\text{п}}\right] Y_3^{\text{п}}$$

или, если учесть (31),

$$Y_{12,\,3} = Y_1^{\text{п}} Y_2^{\text{п}} \left[Z_{12,\,3}^{\text{п}} - Z_{1,\,43}^{\text{п}} Y_4^{\text{п}} Z_{24}^{\text{п}} - Z_{2,\,43}^{\text{п}} Y_4^{\text{п}} Y_{14}^{\text{п}}\right] Y_3^{\text{п}}. \qquad (24.32)$$

В (31) и (32) $Y_{1,\,2}^{\text{п}} = \left(Z_{1,\,2}^{\text{п}}\right)^{-1}$, причем полные импедансы определяются равенствами (27). Подставляя (27) и (30) в (32), получим

$$Y_{12,\,3} = kY_1^{\text{п}} Y_2^{\text{п}} \sum_l \left[T_l \left(Z_{1,\,23}^{(l)} + Z_{2,\,13}^{(l)} + Z_{3,\,21}^{(l)\,\text{в}}\right) - \right.$$

$$\left. - Z_{1,\,43}^{(l)} Y_4^{\text{п}} \sum_m T_m \left(Z_{2,\,4}^{(m)} + Z_{4,\,2}^{(m)}\right) - Z_{2,\,43}^{(l)} Y_4^{\text{п}} \sum_m T_m \left(Z_{1,\,4}^{(m)} + Z_{4,\,1}^{(m)}\right)\right] Y_3^{\text{п}}. \qquad (24.33)$$

Тем самым задача определения неравновесного коррелятора (28) в принципе решена.

В частном случае цепи, изображенной на рис. 24.2, если взять характеристики нелинейных сопротивлений в виде

$$V_l(I) = R_l I + {}^1\!/_2 \alpha_l I^2,$$

аналогичном (13.10), будем иметь

$$Z_{1,\,2}^{(1)} = \left[(d/dt_1)\,L + R_1\right] \delta(t_{12}), \qquad Z_{1,\,2}^{(2)} = R_2 \delta(t_{12}),$$

$$Z_{1,\,23}^{(l)} = \alpha_l \delta(t_1,\ t_2,\ t_3), \qquad Z_{1,\,2}^{\text{п}} = \left[(d/dt_1)\,L + R_0\right] \delta(t_{12})$$

$(R_0 = R_1 + R_2)$. Поскольку заряд $Q = \int I\,dt$ является четным по времени, имеем

$$\varepsilon_1 = 1, \qquad Z_{3,\,21}^{(l)\,\text{в}} = \varepsilon_1^3 Z_{1,\,11}^{(l)}(-t_3,\ -t_2,\ -t_1) = \alpha_l \delta(t_1,\ t_2,\ t_3).$$

По формуле (33) для данного случая в спектральном представлении получаем

$$Y_{12,\,3}^{\text{п}} = (2\pi)^{-1/2} k\,(i\omega_1 L + R_0)^{-1} (i\omega_2 L + R_0)^{-1} \times$$

$$\times \sum_{l=1}^{2} \left\{3T_l \alpha_l - 2\alpha_l (T_1 R_1 + T_2 R_2) \left[(-i\omega_2 L + R_0)^{-1} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + (-i\omega_1 L + R_0)^{-1}\right]\right\} (-i\omega_3 L + R_0)^{-1} \delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3). \qquad (24.34)$$

Заметим, что в данном случае, как и всегда, функция $Y_{12,\,3}^{\text{п}}$ во временном представлении удовлетворяет условию причинности

$$Y_{12,\,3}^{\text{п}} = 0 \quad \text{при} \quad t_3 > \max(t_1,\ t_2).$$

В этом легко убедиться, если записать временной аналог формулы (34):

$$Y_{12,\,3}^{\text{п}} = k \int Y(t_{14})\, Y(t_{25}) \sum_{l=1}^{2} \left\{3T_l \alpha_l \delta(t_{45})\, Y(t_{53}) - \right.$$

$$\left. - 2\alpha_l (T_1 R_1 + T_2 R_2)\, P_{45} \left[Y(t_{45})\, Y(t_{53})\right]\right\} dt_4\, dt_5. \qquad (24.35)$$

Здесь

$$Y(t) = L^{-1} \exp(-R_0 t/L)\, \eta(t).$$

Выражение в правой части (35), соответствующее первому члену суммы P_{45}, равно нулю при $t_3 > t_1$, а выражение, соответствующее второму члену этой суммы, равно нулю при $t_3 > t_2$.

4. Тройной коррелятор потока в случае последовательного соединения нелинейных подсистем с различными температурами. Кратко наметим путь вычисления тройного коррелятора потоков $J_\alpha = \dot{B}_\alpha$ в случае, рассмотренном в предыдущем пункте. В неквантовом случае из (20.36) и (20.53) путем исключения функции L_{123} получаем

$$Q_1Q_2Q_3G_{123} + P_{(123)}Q_{1,\,45}Q_2Q_3G_{24}G_{35} = Q_{123} + P_{(123)}Q_{12,\,4}G_4Q_{43}.$$

Переходя здесь к $Y\ldots$ и $Z\ldots$, будем иметь

$$Z_1Z_2Z_3Y_{123} + P_{(123)}Z_{1,\,45}Z_2Z_3Y_{24}Y_{35} = Z_{123} + P_{(123)}Z_{12,\,4}Y_4Z_{43}.$$

Отсюда можно найти функцию $Y_{123} = \langle J_1, J_2, J_3\rangle$. Именно, получаем

$$Y_{123} = Y_1Y_2Y_3\,[Z_{123} + P_{(123)}Z_{12,\,4}Y_4Z_{43} - P_{(123)}Z_{1,\,45}Y_4Y_5Z_{42}Z_{53}].$$

В случае последовательного соединения нелинейных элементов входящие сюда функции Z_{12}, $Z_{12,\,4}$, Z_{123}, $Y_{1,\,2}$ следует поменять на полные функции $Z^{\text{п}}_{12}$, $Z^{\text{п}}_{12,\,4}$, $Z^{\text{п}}_{123}$, $Y^{\text{п}}_{1,\,2} = \left(Z^{\text{п}}_{1,\,2}\right)^{-1}$. Первые две из них определяются формулами (30), а третья — формулой

$$Z^{\text{п}}_{123} = -\sum_{l=1}^{2} (kT_l)^2\, P_{(123)}\left(Z^{l}_{1,\,23} + Z^{l\text{в}}_{1,\,23}\right),$$

вытекающей из (20.71). Тем самым получено принципиальное решение задачи. Такой же вид имеют расчетные формулы при бо́льшем числе последовательно соединенных диссипативных элементов.

5. Нефлуктуационные потоки в системах, содержащих нелинейные диссипативные элементы, имеющие различную температуру. Если отдельные квадратичные диссипативные части сложной системы имеют различные температуры, то в системе возможны относительно слабые (порядка kT) потоки рассматриваемого параметра (имеются в виду не потоки теплоты), хотя на систему не действуют внешние силы и соответствующие перекрестные коэффициенты Онзагера $L_{\alpha,\,\beta}$, связывающие данные переменные с температурой, равны нулю. Эти потоки вызываются детектированием флуктуаций. Мы будем рассматривать только один конкретный случай указанных потоков, а именно электрический ток. Термоэлектрический эффект, описанный в п. 12.4, будем предполагать отсутствующим; это значит, что коэффициенты (12.26) должны равняться нулю.

Сначала будем вести рассмотрение в общем виде. Согласно формуле (20.60), т. е. формуле

$$L_1 \equiv \langle \mathscr{E}_1 \rangle_{h=0} = {}^1\!/_2 kTZ_{1,\,23}(Y_{2,\,3} + Y_{3,\,2}) = kTZ_{1,\,23}Y_{2,\,3} \tag{24.36}$$

(неквантовый случай), в квадратичных диссипативных элементах возникают упорядоченные термодинамические силы, которые противодействуют детектированию флуктуаций. Когда все части системы находятся при одинаковой температуре, имеется точный баланс между указанными силами и детектированием флуктуаций. Этот баланс нарушается, если различные нелинейности имеют разные температуры.

Обобщим формулу (36) на случай составной системы. Значение $L_1 = \langle \mathscr{E}_1 \rangle$ *при* $h = 0$ *получается усреднением стохастического* представления случайных сил

$$\mathscr{E}_1 = \sum_{\sigma} \left(T_{12}^{(\sigma)} \xi_2^{(\sigma)} + T_{123}^{(\sigma)} \xi_2^{(\sigma)} J_3 \right) \quad \left(T_{123}^{(\sigma)} p_3 = S_{123}^{(\sigma)} \right). \tag{24.37}$$

Здесь $\xi_2^{(\sigma)}$ — случайные функции с нулевым средним значением и корреляторами $\left\langle \xi_1^{(\sigma)}, \xi_2^{(\tau)} \right\rangle = \delta_{\sigma\tau} R_{12}^{(\sigma)}$. Формула (37) эквивалентна (21.50) в рамках линейно-квадратичного приближения и при $M_1 = 0$, т. е. при использовании (20.67). При усреднении (37) для получения L_1 следует учитывать флуктуации тока I_3 в рамках линейного приближения, т. е. брать

$$I_3 = Y_{3,4} \sum_{\tau} T_{45}^{(\tau)} \xi_5^{(\tau)}. \tag{24.38}$$

Подставляя (38) в (37) и производя усреднение, будем иметь

$$L_1 = \langle \mathscr{E}_1 \rangle_{h=0} = \sum_{\sigma,\,\tau} T_{123}^{(\sigma)} T_{45}^{(\tau)} \left\langle \xi_2^{(\sigma)} \xi_5^{(\tau)} \right\rangle Y_{3,4} = Z^{-}_{14,3} Y_{3,4}. \tag{24.39}$$

Входящая сюда функция $Z^{-}_{14,3} = \sum_{\sigma} T_{123}^{(\sigma)} T_{45}^{(\sigma)} R_{25}^{(\sigma)}$ аналогична $Q^{-}_{14,3} = Z^{-}_{14,3} p_3$ (см. (20.52)) и определяется, строго говоря, формулой

$$Z^{-}_{12,3} = kT \left(Z_{1,23} - Z^{\text{в}}_{3,12} \right), \tag{24.40}$$

которая эквивалентна формуле (20.57), взятой в неквантовом варианте для знака —. Однако, как показано в п. 20.8, функция $Z^{\text{в}}_{3,12}$ (или $Q^{\text{в}}_{3,12}$) не оказывает влияния на L_1. После подстановки (40) в (39) и отбрасывания указанного несущественного члена получим (36). В случае сложной системы, состоящей из последовательного соединения подсистем, случайные силы типа (37) возникают в каждой из подсистем, а полная сила определяется их суммированием. Поэтому в (37) следует добавить суммирование по подсистемам

$$\mathscr{E}_1 = \sum_{m=1}^{r} \sum_{\sigma} \left[T_{12}^{(\sigma m)} \xi_2^{(\sigma m)} + T_{123}^{(\sigma m)} \xi_2^{(\sigma m)} J_3 \right], \tag{24.41}$$

причем $\left\langle \xi_1^{(\sigma l)}, \xi_2^{(\tau m)} \right\rangle = \delta_{\sigma\tau} \delta_{lm} R_{12}^{(\sigma m)}$; функции $\xi^{(\sigma m)}$ взаимно не коррелированы (и вообще не коррелированы ни с чем, что было до них). Для каждой подсистемы должна быть справедлива формула

$$\sum_{\sigma} T_{123}^{(\sigma m)} T_{45}^{(\sigma m)} R_{25}^{(\sigma m)} \equiv Z^{-\,(m)}_{14,3} = kT Z^{(m)}_{1,23}$$

типа (40), где отброшен член $Z^{\text{в}}$. Если разные подсистемы имеют разную температуру, то в этих формулах, разумеется, должны стоять соответствующие температуры:

$$Z^{-\,(m)}_{14,3} = kT_m Z^{(m)}_{1,43}. \tag{24.42}$$

В самом деле, флуктуации $\xi^{(\sigma m)}$ возникают в m-й подсистеме и «не чувствуют» температуру других подсистем. Их интенсивность должна определяться только температурой той подсистемы, в которой они возникают. В формуле (38) должен стоять полный адмитанс:

$$I_3 = Y^{\text{п}}_{3,\,4} \sum_{m\sigma} T^{(\sigma m)}_{45} \xi^{(\sigma m)}_5 = \Big(\sum_m Z^{(m)}_{3,\,4} \Big)^{-1} \sum_{m\sigma} T^{(\sigma m)}_{45} \xi^{(\sigma m)}_5. \qquad (24.43)$$

Подставляя (43) в (41) и производя усреднение, при учете (42) нетрудно получить, что

$$\langle \mathscr{E}_1 \rangle = \sum_m \langle \mathscr{E}^{(m)}_1 \rangle, \qquad (24.44)$$

причем

$$\langle \mathscr{E}^{(m)}_1 \rangle = {}^1/_2 kT_m Z^{(m)}_{1,\,23} \left(Y^{\text{п}}_{2,\,3} + Y^{\text{п}}_{3,\,2} \right) = kT_m Z^{(m)}_{1,\,23} Y^{\text{п}}_{2,\,3}. \qquad (24.45)$$

Величина (45) есть средняя сила, возникающая в m-й подсистеме. Формулы (44), (45) служат обобщением формул (39), (40) на случай последовательно соединенных подсистем, имеющих различные температуры.

Найдем теперь, какой средний ток возникает в рассматриваемой системе. Применяя формулу типа (20.16), но записанную для потоков и модифицированных адмитансов, к полной системе, при отсутствии внешних сил имеем

$$J_1 = Y^{\text{п}}_{1,\,2} \mathscr{E}_2 + {}^1/_2 Y^{\text{п}}_{1,\,23} \mathscr{E}_2 \mathscr{E}_3$$

или

$$J_1 = Y^{\text{п}}_{1,\,2} \Big[\mathscr{E}_2 - {}^1/_2 \sum_m Z^{(m)}_{2,\,34} Y^{\text{п}}_3 Y^{\text{п}}_4 \mathscr{E}_2 \mathscr{E}_3 \Big].$$

Производя усреднение, отсюда получаем

$$\langle J_1 \rangle = Y^{\text{п}}_{1,\,2} \Big[\langle \mathscr{E}_2 \rangle - {}^1/_2 \sum_m Z^{(m)}_{2,\,34} \langle J_3,\ J_4 \rangle \Big]. \qquad (24.46)$$

Коррелятор потоков вычисляется в линейном приближении и равен

$$\langle J_3,\ J_4 \rangle = Y^{\text{п}}_3 Y^{\text{п}}_4 \sum_l kT_l \left(Z^{(l)}_{3,\,4} + Z^{(l)}_{4,\,3} \right). \qquad (24.47)$$

Подставляя в (46) равенства (47), (44) и равенство (45), которое можно записать в виде

$$\langle \mathscr{E}^{(m)}_1 \rangle = kT_m Z^{(m)}_{1,\,23} Y^{\text{п}}_2 Y^{\text{п}}_3 Z^{\text{п}}_{2,\,3} = kT_m Z^{(m)}_{1,\,23} Y^{\text{п}}_2 Y^{\text{п}}_3 \sum_l Z^{(l)}_{2,\,3},$$

находим

$$\langle J_1 \rangle = kY^{\text{п}}_1 \sum_{ml} Z^{(m)}_{1,\,23} Y^{\text{п}}_2 Y^{\text{п}}_3 (T_m - T_l)\, Z^{(l)}_{2,\,3}.$$

В частности, в случае двух подсистем будем иметь

$$\langle J_1 \rangle = k (T_1 - T_2)\, Y^{\text{п}}_1 \left(Z^{(1)}_{1,\,23} Y^{\text{п}}_2 Y^{\text{п}}_3 Z^{(2)}_{2,\,3} - Z^{(2)}_{1,\,23} Y^{\text{п}}_2 Y^{\text{п}}_3 Z^{(1)}_{2,\,3} \right). \qquad (24.48)$$

Как видим, эта величина может быть отлична от нуля.

6. Конкретный пример тока, вызванного разностью температур нелинейных сопротивлений. Рассмотрим изображенное на рис. 24.3 последовательное соединение двух цепочек RC с нелинейными сопротивлениями, находящимися в тепловых ваннах с различными температурами.

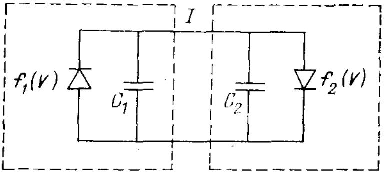

Рис. 24.3

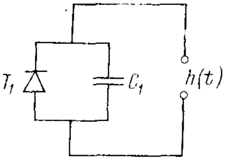

Рис. 24.4

Возьмем сначала одну цепочку RC, к которой подведена внешняя э. д. с. h, как показано на рис. 24.4. Тогда будем иметь такие уравнения:

$$I_0 = f_1(h), \quad Q_1/C_1 = h, \tag{24.49}$$

где $f(h)$ — характеристика нелинейного сопротивления. Взяв ее в виде (13.1), из (49) получим

$$I_0 = S_1 h + {}^1/_2\gamma_1 h^2, \quad \dot{Q}_1 = C_1\dot{h}.$$

Суммарный ток I будет равен

$$I = (S_1 + C_1 d/dt)\, h + {}^1/_2\gamma_1 h^2; \tag{24.50}$$

следовательно, для данной цепи имеем

$$Y^{(1)}_{1,2} = (S_1 + C_1\, d/dt_1)\,\delta(t_{12}), \quad Y^{(1)}_{1,23} = \gamma_1\delta(t_{12})\,\delta(t_{13}). \tag{24.51}$$

Для диодной модели нелинейного сопротивления, рассмотренной в пп. 7.2—7.4, характеристика $f_1(V)$, рассматриваемая без учета средней э. д. с., возникающей в квадратичной нелинейности, имеет вид

$$f_1(V) = I_1\,[\exp(\beta e p_1 V) - \exp(-\beta e q_1 V)],$$

что получено упрощением (7.14).

Отсюда нетрудно найти

$$S_1 = \frac{df_1}{dV}(0) = \beta e I_1, \qquad \gamma_1 = \frac{d^2 f_1}{dV^2}(0) = (\beta e)^2\left(p_1^2 - q_1^2\right) I_1. \tag{24.52}$$

Если же использовать более точную формулу (7.14), в которой учитывается смещающая сила, то при учете малости поправки будем иметь равенство

$$f_1(V) = -{}^1/_2\beta e^2\left(p_1^2 - q_1^2\right) I_1/C_1 + S_1 V + {}^1/_2\gamma V^2. \tag{24.53}$$

Будем его интерпретировать как равенство

$$f_1(V) = S_1(V + \langle\mathscr{E}^{(1)}\rangle) + {}^1/_2\gamma\,(V + \langle\mathscr{E}^{(1)}\rangle)^2. \tag{24.54}$$

Сравнение (53) и (54) дает

$$S_1 \langle \mathscr{E}^{(1)} \rangle = -{}^1/_2 \beta e^2 (p_1^2 - q_1^2) I_1/C_1 + O(\beta^2 e^4). \qquad (24.55)$$

Добавляя флуктуационную э. д. с. $V_ф$, равенства (49) заменим на формулы $I_0 = f_1(h + V_ф)$, $Q_1/C_1 = h + V_ф$. Тогда при учете (54) будем иметь

$$I = (S_1 + C_1\, d/dt)(h + \langle \mathscr{E}^{(1)} \rangle + V_ф) + {}^1/_2 \gamma_1 (h + \langle \mathscr{E}^{(1)} \rangle + V_ф)^2.$$

Это есть не что иное, как равенство

$$I = Y^{(1)}_{1,2}(h_2 + \mathscr{E}_2^{(1)}) + {}^1/_2 Y^{(1)}_{1,23}(h_2 + \mathscr{E}_2^{(1)})(h_3 + \mathscr{E}_3^{(1)}),$$

которое эквивалентно (20.16); следовательно, имеем $\mathscr{E}^{(1)} = \langle \mathscr{E}^{(1)} \rangle + V_ф$.

Если использовать (52), то (55) можно привести к виду

$$\langle \mathscr{E}^{(1)} \rangle = -kT\gamma_1/(2S_1C_1). \qquad (24.56)$$

Причина появления этого смещения обсуждалась в § 7. Покажем, что такая же средняя смещающая э. д. с. получается и по формуле (36), которую можно записать в виде

$$\langle \mathscr{E}_1 \rangle = -{}^1/_2 kT Z_{1,2} Y_{2,34} (Z_{3,4} + Z_{4,3}). \qquad (24.57)$$

Вследствие (51) импеданс $Z^{(1)}_{3,4} = \left(Y^{(1)}_{3,4}\right)^{-1}$ во временном представлении оказывается таким:

$$Z^{(1)}_{3,4} = C_1^{-1} \exp(-st_{34})\, \eta(t_{34}) \quad (s = S_1/C_1).$$

Поэтому

$$Z_{3,4} + Z_{4,3} = C_1^{-1} \exp(-s\,|t_{34}|).$$

Учитывая второе равенство (51), отсюда получаем

$$Y_{2,34}(Z_{3,4} + Z_{4,3}) = \gamma_1/C_1 \qquad (24.58)$$

и, следовательно, в силу (57)

$$\langle \mathscr{E}^{(1)} \rangle = -{}^1/_2 kT C_1^{-1} \int_{-\infty}^{t_1} \exp(-st_{12})\, dt_2 \cdot \gamma_1/C_1 = -{}^1/_2 kT\gamma_1/(S_1C_1),$$

что совпадает с (56).

Теперь обратимся к составной схеме, изображенной на рис. 24.3. Для каждого нелинейного сопротивления будем брать диодную модель. Для простоты считаем, что для обеих цепочек RC значения емкостей и сопротивлений совпадают:

$$C_2 = C_1, \quad S_2 = S_1. \qquad (24.59)$$

Чтобы выполнялось второе из этих равенств, т. е. (в силу (52)) равенство $\beta_1 e I_1^{(1)} = \beta_2 e I_1^{(2)}$, при разных температурах, нужно, чтобы постоянные $I_1^{(1)}$ и $I_1^{(2)}$ для разных сопротивлений не совпадали. Вследствие (59) полный импеданс $Z^{п}_{1,2}$ будет в два раза больше, а полный адмитанс $Y^{п}_{1,2}$ — в два раза меньше, чем соответствующие функции для каждой цепочки. Поэтому из равенства (48) будем иметь

$$\langle I_1\rangle = {}^1/_8 k\,(T_1 - T_2)\,Y_1^{(1)}\left(Z_{1,\,23}^{(1)} - Z_{1,\,23}^{(2)}\right) Y_2^{(1)} Y_3^{(1)} Z_{2,\,3}^{(1)}$$

или

$$\langle I_1\rangle = -{}^1/_{16} k\,(T_1 - T_2)\left(Y_{1,\,23}^{(1)} - Y_{1,\,23}^{(2)}\right)\left(Z_{2,\,3}^{(1)} + Z_{3,\,2}^{(1)}\right). \tag{24.60}$$

В силу второго равенства (51) имеем $Y_{1,\,23}^{(1)} - Y_{1,\,23}^{(2)} = (\gamma_1 - \gamma_2)\,\delta\,(t_1, t_2, t_3)$. Выражение в правой части (60) вычисляется аналогично (58), что дает

$$\langle I_1\rangle = -{}^1/_{16} k\,(T_1 - T_2)\,(\gamma_1 - \gamma_2)\,C_1^{-1}. \tag{24.61}$$

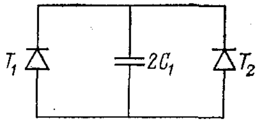

Рис. 24.5

Попытаемся объяснить полученный результат при помощи представлений о зарядах, наводимых в диодной модели и приводящих к уточненной характеристике (7.14), а значит, и к э. д. с. смещения (56). В объединенной схеме на рис. 24.3 действующей емкостью будет суммарная емкость $C_1 + C_2 = 2C_1$. Поэтому в (7.14) и (56) вместо C_1 следует брать суммарную емкость $2C_1$. В результате будем иметь такие средние э. д. с.:

$$\langle \mathscr{E}^{(1)}\rangle = -k\,(4C_1S_1)^{-1}\,T_1\gamma_1, \quad \langle \mathscr{E}^{(2)}\rangle = -k\,(4C_1S_1)^{-1}\,T_2\gamma_2. \tag{24.62}$$

В них входят разные температуры. Зная эти э. д. с., можно найти входящее в (46) выражение

$$K_1 = \langle \mathscr{E}_1\rangle - {}^1/_2 \sum_m Z_{1,\,23}^{(m)} \langle I_2,\ I_3\rangle. \tag{24.63}$$

Вследствие (47) и равенства $Y_1^{\text{п}} = {}^1/_2 Y_1^{(1)}$ для составной схемы имеем

$$\langle I_2,\ I_3\rangle = {}^1/_4 k\,(T_1 + T_2)\,Y_2^{(1)} Y_3^{(1)}\left(Z_{2,\,3}^{(1)} + Z_{3,\,2}^{(1)}\right) =$$
$$= {}^1/_4 k\,(T_1 + T_2)\left(Y_{2,\,3}^{(1)} + Y_{3,\,2}^{(1)}\right).$$

Поэтому

$$\sum_m Z_{1,\,23}^{(m)} \langle I_2,\ I_3\rangle =$$
$$= -{}^1/_4 k\,(T_1 + T_2)\,Z_1^{(1)}\left(Y_{1,\,23}^{(1)} + Y_{1,\,23}^{(2)}\right)\left(Z_{2,\,3}^{(1)} + Z_{3,\,2}^{(1)}\right). \tag{24.64}$$

Подставляя (62) и (64) в (63), находим

$$K_1 = -k\,(4C_1S_1)^{-1}\,(T_1\gamma_1 + T_2\gamma_2) + k\,(8C_1)^{-1}\,(T_1 + T_2)\,Z_1^{(1)}\,(\gamma_1 + \gamma_2) =$$
$$= k\,(8C_1S_1)^{-1}\,[(T_1 + T_2)\,(\gamma_1 + \gamma_2) - 2T_1\gamma_1 - 2T_2\gamma_2] =$$
$$= -k\,(8C_1S_1)^{-1}\,(T_1 - T_2)\,(\gamma_1 - \gamma_2). \tag{24.65}$$

Чтобы получить средний ток $\langle I\rangle$, согласно (46) остается подействовать на (65) слева адмитансом $Y_1^{\text{п}} = Y_1^{(1)}/2$, что вследствие постоянства функции (65) эквивалентно умножению на $S^{\text{п}} = S_1/2$. Это приводит к (61).

Итак, данный результат можно получить также при помощи пригодных для диодной модели представлений о наведенных зарядах.

Чтобы средний ток (61) был отличен от нуля, нужно, чтобы γ_2 не равнялось γ_1. Для получения наибольшего тока нелинейные сопротивления — детекторы — следует ориентировать навстречу друг другу, как показано на рис. 24.5. Тогда в случае одинаковых нелинейностей $\gamma_1 - \gamma_2$ превратится в $2\gamma_1$.

При течении постоянного тока $\langle I \rangle$, как и в случае прохождения термоэлектрического тока, более холодное сопротивление нагревается, а более горячее охлаждается, т. е. с точки зрения второго закона термодинамики упорядоченная энергия электрического тока получается благодаря выравнивающему температуры потоку теплоты, опосредованного током.

7. Использование кубических ФДС для расчета негауссовых свойств фликкер-шума. Фликкер-шум характеризуется тем, что спектральная плотность флуктуаций в широком диапазоне частот имеет зависимость от частоты ω типа ω^{-1}. Возможен несколько другой показатель степени у ω, но характерно увеличение интенсивности флуктуаций с уменьшением частоты. Фликкер-шумы очень часто встречаются в системах различной природы, и поэтому их теория имеет большое значение. В настоящее время еще не выяснен механизм возникновения фликкер-шума, однако, как мы увидим ниже, можно рассчитывать негауссовы характеристики фликкер-шума, а именно, тройной и четверной корреляторы тока, не вдаваясь в рассмотрение механизма этого шума.

Для фликкер-шума характерна не только зависимость типа $1/\omega$, но и тот факт, что часть спектральной плотности флуктуационного тока, имеющая зависимость $1/\omega$, пропорциональна квадрату среднего тока, если этот ток постоянен во времени. Далее, эта часть, как показало исследование, пропорциональна числу носителей тока в проводнике. Выразим эти факты аналитически. Сначала разобьем полную спектральную плотность флуктуирующего тока на две части — равновесную и неравновесную:

$$S_J(\omega) = S_J(\omega)_0 + S_J^{(2)}(\omega). \tag{24.66}$$

Здесь $S_J(\omega)_0$ — равновесная часть. Она не зависит от среднего тока, текущего через шумящий резистор. Согласно формуле (17.62), взятой в неквантовом варианте, т. е. при $\Theta_{\bar{2}} = 1$, будем иметь

$$S_J(\omega)_0 = 2kT \operatorname{Re} Y'(\omega), \tag{24.67}$$

где

$$Y'(\omega) = \int \exp(-i\omega t_{12})\, Y(t_1;\, t_2)\, dt_{12}. \tag{24.68}$$

Второй член в правой части (66) — неравновесная часть, обусловленная током. Индекс (2) указывает, что она пропорциональна квадрату среднего тока. Учитывая это, а также принимая во внимание сказанное выше относительно зависимости от числа N носителей тока, имеем

$$S_J^{(2)}(\omega) = s^0(\omega)\, \langle J \rangle^2, \tag{24.69}$$

где

$$s^0(\omega) = 2\pi a/(N\omega). \qquad (24.70)$$

Здесь учтено, что ток $\langle J \rangle$ пропорционален N при заданном напряжении. В (70) $a = 10^{-2}$—10^{-3} — числовая постоянная, называемая постоянной Хоухе.

Пусть рассматриваемый резистор, обладающий фликкерным шумом, имеет сопротивление R. Предположим, что он является чисто линейным, так что кубический адмитанс равен нулю:

$$Y_{1,234} = 0. \qquad (24.71)$$

Присоединим сначала к резистору источник напряжения с э. д. с. u и нулевым внутренним сопротивлением. Тогда из (66), (67) и (69) будем иметь

$$S_J(\omega) = 2kTR^{-1} + s^0(\omega)\, R^{-2}u^2. \qquad (24.72)$$

В данном примере э. д. с. u играет роль силы, сопряженной с протекшим зарядом Q, который берется за внутренний термодинамический параметр B_1. Полагая силу $h(t) = u(t)$ переменной во времени, в линейно-кубическом приближении имеем равенство

$$\langle J_1, J_2 \rangle = Y_{12}^0 + \frac{1}{2} Y_{12,34}^0 h_3 h_4, \qquad (24.73)$$

которое можно брать как во временно́м, так и в спектральном представлении. Верхние нулики в (73) указывают, что функции относятся к тому случаю, когда к резистору ничего не подключено, кроме источника напряжения.

Запишем (73) в спектральном представлении:

$$S_J(\omega_1)\, \delta(\omega_1 + \omega_2) \equiv \langle J(\omega_1), \ J(\omega_2) \rangle = Y^0(\omega_1, \ \omega_2) +$$
$$+ \frac{1}{2} \int\int Y^0(\omega_1, \omega_2; \ \omega_3, \omega_4)\, h(\omega_3)\, h(\omega_4)\, d\omega_3 d\omega_4, \qquad (24.74)$$

и положим силу $h(t)$ постоянной: $h(t) = u$. В этом случае в силу равенства

$$h(\omega) = (2\pi)^{-1/2} \int e^{i\omega t} h(t)\, dt$$

(см. (16.13)) будем иметь

$$h(\omega) = (2\pi)^{1/2}\, u\, \delta(\omega), \qquad (24.75)$$

где использовано интегральное представление дельта-функции. Подставляя (72) и (75) в (74), получим

$$s^0(\omega_1)\, R^{-2} \delta(\omega_1 + \omega_2) = \pi Y^0(\omega_1, \omega_2; 0, 0). \qquad (24.76)$$

Из (76) мы видим, что вследствие пропорциональности $S_J^{(2)}(\omega)$ квадрату тока зависимость $1/\omega$ в некотором смысле переносится на биадмитанс $Y_{12,34}^0$. Таким образом, свобода выбора биадмитанса ограничена этой формулой. В частности, биадмитанс $Y_{12,34}^0$ не может равняться нулю. Можно сказать, что фликкер-шум относится к линейно-кубической неравновесной термодинамике.

Существенно, что в случае, когда биадмитанс $Y_{12,34}$ является известным, можно немедленно найти тройной и четверной корреляторы по второй и третьей формуле (18.76), а также по формуле

$$\langle J_1, J_2, J_3\rangle = Y_{123,4}h_4. \qquad (24.77)$$

Благодаря (71) все диссипационно-определяемые функции исчезают, так что функции $Y_{123,4}$, Y_{1234} совпадают с диссипационно-неопределяемыми функциями $Y^{(2)}_{123,4}$, $Y^{(2)}_{1234}$, вычисляемыми при помощи (18.76).

8. Как изменится фликкер-шум, если подключить линейный двухполюсник? Прежде чем перейти к конкретным вычислениям тройного и четверного корреляторов для одной модели, рассмотрим случай, когда последовательно с резистором, обладающим фликкерными свойствами, и источником напряжения включен линейный двухполюсник, лишенный фликкерных свойств. В этом случае справедливо равенство

$$\langle J_1, J_2\rangle = Y_{12} + \frac{1}{2}\, Y_{12,34}h_3h_4, \qquad (24.78)$$

аналогичное (73). Здесь Y_{12}, $Y_{12,34}$ — функции, отличающиеся от Y^0_{12}, $Y^0_{12,34}$. Возникает вопрос, можно ли найти функцию $Y_{12,34}$, зная $Y^0_{12,34}$? Это можно сделать, если принять во внимание, что функция $Z_{12,34}$, как и прочие функции $Z_1 \dots m, (m+1) \dots n$ при $m > 1$, характеризующие статистические свойства случайных сил, возникающих в резисторе, не должна изменяться при включении данного резистора в различные цепи.

Используя (21.36), нетрудно получить $Z^{(2)}_{12,34} = Z_1Z_2Y^{(2)}_{12,34}Z_3Z_4$, т. е. в нашем случае

$$Z^0(-\omega_1, -\omega_2; -\omega_3, -\omega_4) = R^4Y^0(\omega_1, \omega_2; \omega_3, \omega_4), \qquad (24.79)$$

$$Z(-\omega_1, -\omega_2; -\omega_3, -\omega_4) = \\ = [R + z(\omega_1)]\,[R + z(\omega_2)][R + z(-\omega_3)]\times \\ \times [R + z(-\omega_4)]\,Y(\omega_1, \omega_2; \omega_3, \omega_4).$$

Здесь $z(\omega)$ — импеданс подключенного двухполюсника, определяемый формулой

$$Z_{1,2} = z(-\omega_1)\,\delta(\omega_1 + \omega_2),$$

аналогичной (16.24). Приравнивая два биимпеданса, стоящие в (79), получаем

$$Y(\omega_1, \omega_2; \omega_3, \omega_4) = [1 + gz(\omega_1)]^{-1}\,[1 + gz(\omega_2)]^{-1}\times \\ \times [1 + gz(-\omega_3)]^{-1}\,[1 + gz(-\omega_4)]^{-1}\,Y^0(\omega_1, \omega_2; \omega_3, \omega_4), \qquad (24.80)$$

где $g = 1/R$. Подставляя это равенство в (78), можно найти коррелятор тока:

$$\langle J(\omega_1), J(\omega_2)\rangle = Y(\omega_1, \omega_2) + \frac{1}{2}\int [1 + gz(\omega_1)]^{-1}\times \\ \times [1 + gz(\omega_2)]^{-1}[1 + gz(-\omega_3)]^{-1}\,[1 + gz(-\omega_4)]^{-1}\,Y^0(\omega_1, \omega_2; \\ \omega_3, \omega_4)\,h(\omega_3)\,h(\omega_4)\,d\omega_3\,d\omega_4.$$

Полагая э. д. с. постоянной, при помощи (75) отсюда найдем

$$S_J(\omega_1)\,\delta(\omega_1+\omega_2) \equiv \langle J(\omega_1),\ J(\omega_2)\rangle = Y(\omega_1,\ \omega_2) + \\ + [1+gz(\omega_1)]^{-1}\ [1+gz(\omega_2)]^{-1}\ [1+gz(0)]^{-2}\,\pi\times \\ \times Y^0(\omega_1,\ \omega_2;\ \ 0,\ 0)\,u^2. \qquad (24.81)$$

Используя (76), из (81) будем иметь

$$S_J^{(2)}(\omega) = |1+gz(\omega)|^{-2}\ [1+gz(0)]^{-2}\,s^0(\omega)\,R^{-2}u^2. \qquad (24.82)$$

Если учесть, что $u/[R+z(0)]$ есть не что иное, как постоянный средний ток, а также ввести функцию $s(\omega)$ формулой

$$S_J^{(2)}(\omega) = s(\omega)\,\langle J\rangle^2,$$

аналогичной (69), то получим

$$s(\omega) = |1+gz(\omega)|^{-2}\,s^0(\omega). \qquad (24.83)$$

9. Корреляторы фликкер-шума в модели флуктуирующего сопротивления. Предыдущее рассмотрение относилось к случаю произвольных биадмитансов $Y^0_{12,34}$, удовлетворяющих равенству (76). Здесь мы конкретизируем эту функцию, обращаясь к модели флуктуирующего сопротивления.

Из формулы (69), точнее, из формулы

$$S_J^{(2)}(\omega) = s^0(\omega)\,(u/R)^2 = s^0(\omega)\,g^2u^2, \qquad (24.84)$$

справедливой при выключенном двухполюснике $z(\omega)$, естественно вытекает предположение, что фликкерная часть флуктуаций тока вызвана флуктуациями сопротивления R или, что эквивалентно, обратного сопротивления $g = R^{-1}$. В самом деле, пренебрегая равновесными флуктуациями, можно записать равенство

$$J(t) = g(t)\,u. \qquad (24.85)$$

При помощи него в случае постоянного напряжения u находим коррелятор

$$\langle J(t_1),\ J(t_2)\rangle^{(2)} = \langle g(t_1),\ g(t_2)\rangle\,u^2.$$

Здесь индекс (2) отмечает, что данный коррелятор не включает равновесную часть. Переходя к спектрам, отсюда получаем

$$S_J^{(2)}(\omega) = S_g(\omega)\,u^2.$$

Данная формула совпадает с (84), если положить

$$s^0(\omega) = S_g(\omega)/\langle g\rangle^2. \qquad (24.86)$$

При помощи равенства

$$[R(t)]^{-1} = [\langle R\rangle + \delta R(t)]^{-1} = \langle R\rangle^{-1} - \langle R\rangle^{-2}\,\delta R(t) + \ldots$$

можно получить

$$\langle g(t_1),\ \ g(t_2)\rangle = \langle R\rangle^{-4}\,\langle \delta R(t_1)\,\delta R(t_2)\rangle = \langle R\rangle^{-4}\,\langle R(t_1),\ \ R(t_2)\rangle,$$

так что

$$S_g(\omega) = \langle R\rangle^{-4} S_R(\omega).$$

Поэтому (86) можно записать в виде

$$s^0(\omega) = S_R(\omega)/\langle R\rangle^2. \tag{24.87}$$

Итак, в модели флуктуирующего сопротивления функция $s^0(\omega)$ интерпретируется как сделанная безразмерной спектральная плотность флуктуаций сопротивления или проводимости фликкерного резистора.

1) Покажем сначала, что в модели флуктуирующего сопротивления легко подтвердить формулу (83), полученную общими методами и справедливую поэтому для любой модели.

При включенном двухполюснике вместо (85) будем иметь

$$[R(t) + z_0(d/dt)]\, J(t) = u. \tag{24.88}$$

Здесь оператор $z_0(d/dt)$ описывает влияние двухполюсника, $z_0(p)$ — подходящим образом подобранная функция. При помощи (68) можно доказать, что

$$z_0(i\omega) = z(\omega). \tag{24.88a}$$

Разрешая уравнение (88) относительно тока и учитывая разложение

$$[\langle R\rangle + z_0(d/dt) + \delta R(t)]^{-1} = [\langle R\rangle + z_0(d/dt)]^{-1} -$$
$$- [\langle R\rangle + z_0(d/dt)]^{-1}\, \delta R(t)\, [\langle R\rangle + z_0(d/dt)]^{-1} + \ldots,$$

получаем

$$J(t) = [\langle R\rangle + z_0(0)]^{-1} u -$$
$$- [\langle R\rangle + z_0(d/dt)]^{-1}\, \delta R(t)\, [\langle R\rangle + z_0(0)]^{-1} u. \tag{24.89}$$

Здесь учтено, что

$$[\langle R\rangle + z_0(d/dt)]^{-1} u = [\langle R\rangle + z_0(0)]^{-1} u$$

в силу постоянства э. д. с. u.

При помощи (89) легко получить коррелятор

$$\langle J(t_1),\ J(t_2)\rangle^{(2)} = [\langle R\rangle + z_0(d/dt_1)]^{-1} \times$$
$$\times [\langle R\rangle + z_0(d/dt_2)]^{-1} \langle R(t_1),\ R(t_2)\rangle\, [\langle R\rangle + z_0(0)]^{-2} u^2. \tag{24.90}$$

Если здесь перейти к спектральным плотностям флуктуаций и учесть (87) и (88a), то получим формулу (82) при $g^{-1} = R = \langle R\rangle$. Следовательно, из (90) вытекает (83).

2) Перейдем к вычислению биадмитанса, а следовательно, и тройного и четверного корреляторов. Предположим сначала для простоты, что двухполюсник $z(\omega)$ выключен. Тогда, в пренебрежении равновесными флуктуациями тока, будем иметь равенство (85) или, если предполагать э. д. с. $h(t) = u(t)$ непостоянной, — равенство

$$J(t) = g(t)\, h(t). \tag{24.91}$$

Отсюда находим

$$\delta J(t)/\delta h(t') = g(t)\,\delta(t-t'). \tag{24.92}$$

Используя (91), коррелятор тока можно записать в виде

$$\langle J(t_1),\ J(t_2)\rangle = Y^0(t_1,\ t_2) + \langle g(t_1),\ g(t_2)\rangle\, h(t_1)\, h(t_2) \tag{24.93}$$

(временное представление). Дифференцируя последнее равенство, легко получить биадмитанс

$$Y^0_{12,34} \equiv \frac{\delta^2\langle J(t_1),\ J(t_2)\rangle}{\delta h(t_3)\,\delta h(t_4)} = P_{34}\left\langle \frac{\delta J(t_1)}{\delta h(t_3)},\quad \frac{\delta J(t_2)}{\delta h(t_4)}\right\rangle$$

или, если учесть (92),

$$Y^0(t_1,\ t_2;\ t_3,\ t_4) =$$
$$= \langle g(t_1),\ g(t_2)\rangle\ [\delta(t_{13})\,\delta(t_{24}) + \delta(t_{14})\,\delta(t_{23})]. \tag{24.94}$$

Тем самым биадмитанс в рамках модели флуктуирующего сопротивления полностью найден. По поводу полученного результата (94) следует сделать одно замечание. Если в (94) вместо точной функции $\delta(\tau)$ подставить симметричную ($\delta_\mu(-\tau) = \delta_\mu(\tau)$) аппроксимацию $\delta_\mu(\tau)$ этой функции, имеющую конечную, но малую ширину μ, то немедленно нарушится условие причинности типа (16.6), сколь бы ни было мало μ. Чтобы избежать этого, в (91) целесообразно ввести малое запаздывание, положив

$$J(t) = g(t)\, h(t-\varepsilon),$$

где ε — малая положительная величина. Тогда

$$\delta J(t)/\delta h(t') = g(t)\,\delta(t-t'-\varepsilon),$$

и вместо (94) будем иметь

$$Y^0(t_1,\ t_2;\ t_3,\ t_4) = \langle g(t_1),\ g(t_2)\rangle\, P_{34}\delta(t_{13}-\varepsilon)\,\delta(t_{24}-\varepsilon). \tag{24.95}$$

При таком адмитансе в случае замены $\delta(\tau) \to \delta_\mu(\tau)$ условие причинности не будет нарушено, если только $\mu \ll \tau$.

В спектральном представлении можно не делать различия между (94) и (95). В этом представлении биадмитанс будет иметь вид

$$Y^0(\omega_1,\ \omega_2;\ \omega_3,\ \omega_4) \equiv$$
$$\equiv (2\pi)^{-2}\int \exp(-i\omega_1 t_1 - \ldots - i\omega_4 t_4) Y^0(t_1,\ t_2;\ t_3,\ t_4)\, dt_1 \ldots$$
$$\ldots dt_4 = (2\pi)^{-2} P_{34}\int \exp(-i\omega_1 t_1 - \ldots - i\omega_4 t_4)\,\langle g(t_1),\ g(t_2)\rangle \times$$
$$\times\ \delta(t_{13})\,\delta(t_{24})\, dt_1 \ldots dt_4,$$

т. е.

$$Y^0(\omega_1,\ \omega_2;\ \omega_3,\ \omega_4) =$$
$$= (2\pi)^{-2} P_{34}\int \exp\ [-i(\omega_1+\omega_3)\, t_1 - i(\omega_2+\omega_4)\, t_2]\times$$
$$\times\langle g(t_1),\ g(t_2)\rangle\, dt_1 dt_2.$$

Отсюда получаем

$$Y^0(\omega_1, \omega_2; \omega_3, \omega_4) = (2\pi)^{-1} P_{34} \langle g(\omega_1 + \omega_3), g(\omega_2 + \omega_4)\rangle, \quad (24.96)$$

где

$$g(\omega) = (2\pi)^{-1/2} \int e^{-i\omega t} g(t)\, dt.$$

Поскольку

$$\langle g(\omega),\ g(\omega')\rangle = S_g(\omega)\, \delta(\omega + \omega') = s^0(\omega)\ \langle g\rangle^2\, \delta(\omega + \omega')$$

(использовано (86)), формула (96) дает

$$Y^0(\omega_1, \omega_2; \omega_3, \omega_4) =$$
$$= (2\pi)^{-1} P_{34} s^0(\omega_1 + \omega_3)\ \langle g\rangle^2 \delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4). \quad (24.97)$$

Теперь мы можем вернуться к тому случаю, когда к резистору, имеющему фликкерные свойства, подключен двухполюсник $z(\omega)$. Подставляя (97) в (80), будем иметь

$$Y(\omega_1, \omega_2; \omega_3, \omega_4) = (2\pi)^{-1} g^2\ [1 + gz(\omega_1)]^{-1} \times$$
$$\times\ [1 + gz(\omega_2)]^{-1}\ [1 + gz(-\omega_3)]^{-1}\ [1 + gz(-\omega_4)]^{-1} \times$$
$$\times\ [s^0\ (\omega_1 + \omega_3) + s^0\ (\omega_1 + \omega_4)]\ \delta\ (\omega_1 + \ldots + \omega_4), \quad (24.98)$$

где $g = \langle g\rangle$. Заметим, что для модели флуктуирующего сопротивления формулу (80) можно доказать аналогично тому, как мы получили (90). Нужно лишь при записи равенства, аналогичного (89), считать э. д. с. u непостоянной.

Зная биадмитанс (98), по формулам (77), (18.76) легко получить искомый четверной коррелятор

$$\langle J(\omega_1), \ldots, J(\omega_4)\rangle = (kT)^2\, \pi^{-1} g^2\, \mathrm{Re}\, P_{(123)} \{[1 + gz(\omega_1)]^{-1} \times$$
$$\times\ [1 + gz(\omega_2)]^{-1}\ [1 + gz^*(\omega_3)]^{-1}\ [1 + gz^*(\omega_4)]^{-1} \times$$
$$\times\ [s^0(\omega_1 + \omega_3) + s^0(\omega_1 + \omega_4)]\}\ \delta(\omega_1 + \ldots + \omega_4) \quad (24.99)$$

и тройной коррелятор

$$\langle J(\omega_1),\ J(\omega_2),\ J(\omega_3)\rangle = kT\ (2\pi)^{-1} g^2 P_{(123)} \int [1 + gz\ (\omega_1)]^{-1} \times$$
$$[1 + gz(\omega_2)]^{-1}\ [1 + gz^*\ (\omega_3)]^{-1}\ [1 + gz^*\ (\omega_4)]^{-1} \times$$
$$\times\ [s^0(\omega_1 + \omega_3) + s^0(\omega_1 + \omega_4)]\ \delta(\omega_1 + \ldots + \omega_4)\ u(\omega_4)\ d\omega_4, \quad (24.100)$$

которые характеризуют негауссовы свойства фликкер-шума. При записи равенства (99) учтено, что $z^*(\omega) = z(-\omega)$, $s^{0*}(\omega) = s^0(\omega)$. Вследствие наличия функции $\delta(\omega_1 + \ldots + \omega_4)$ интеграл по ω_4 в (100) является тривиальным.

Видим, что использование модели флуктуирующего сопротивления позволило найти указанные корреляторы фликкер-шума. Благодаря присутствию функции $s^0(\cdot)$ эти корреляторы содержат зависимости типа $(\omega_k + \omega_l)^{-1}$, т. е. зависимости типичного фликкерного вида.

10. Использование найденного четверного коррелятора фликкер-шума для теории эксперимента Восса и Кларка. Рассмотрим сначала нестрогие соображения, которые привели к постановке упомянутого эксперимента. Равновесные флуктуации фликкер-шума описываются, как известно, спектральной плотностью, определяемой по точной формуле (67). Мы предположим, что к фликкерному резистору последовательно подключено дополнительное сопротивление R_0, не обладающее фликкерными свойствами. Внешнее напряжение u предполагается отсутствующим. Допустим теперь, что сопротивление совершает медленные флуктуации: $R = R(t)$. Если мы теперь нестрогим образом распространим формулу $S_J(\omega)_0 = 2kT(R + R_0)^{-1}$ на этот случай, то будем иметь

$$S_J(\omega, t) = 2kT\,[R(t) + R_0]^{-1}. \tag{24.101}$$

Отсюда получаем спектральную плотность напряжения V на резисторе R_0:

$$S_V(\omega, t) = 2kT\,[R(t) + R_0]^{-1} R_0^2. \tag{24.102}$$

Добавлением аргумента t у S_J и S_V мы отметили, что спектральная плотность теперь стала зависящей от времени. Выбирая какой-либо частотный интервал

$$(\omega_1, \omega_2) = (\omega_1, \omega_1 + \Delta\omega)$$

и вводя величину

$$P(t) = S_V(\omega_1, t)\,\Delta\omega, \tag{24.103}$$

при помощи (102) получаем, что спектральная плотность этой величины должна зависеть от частоты по фликкерному закону $1/\omega$. В самом деле, подставляя (102) в (103), при учете (87) находим

$$P(t) = 2kTR_0^2\,(\langle R\rangle + R_0)^{-1}\,\Delta\omega - 2kTR_0^2\,(\langle R\rangle + R_0)^{-2}\,\delta R(t)\,\Delta\omega,$$

$$S_P(\omega) = 4\,(kT)^2\,R_0^4\,(\langle R\rangle + R_0)^{-4}\,(\Delta\omega)^2\,S_R(t) =$$

$$= 4\,(kT)^2\,R_0^4\,\langle R\rangle^2\,(\langle R\rangle + R_0)^{-4}\,\Delta\omega^2 s^0(\omega). \tag{24.104}$$

В связи с последним результатом возникла мысль экспериментально образовать эмпирическую спектральную плотность фликкер-шума или эмпирическую величину типа (103) и, измерив ее спектральную плотность, проверить зависимость $1/\omega$. Это было сделано [86], и данная зависимость, действительно, была обнаружена при достаточно малых частотах.

Поскольку формула (101) является лишь интуитивной, необоснованной, требуется построить более обоснованную теорию данного эксперимента. С самого начала видно, что экспериментально измеряемая спектральная плотность $S_P(\omega)$ является линейным преобразованием равновесного четверного момента $\langle J_1 J_2 J_3 J_4\rangle$, поскольку эмпирическая спектральная плотность $S_V(\omega, t)$ и эмпирическая величина $P(t)$ обязаны быть квадратичными по J. Но четверной момент состоит из двух частей — гауссовой и негауссовой:

$$\langle J_1 \ldots J_4\rangle = P_{(123)}\,[\langle J_1 J_2\rangle \langle J_3 J_4\rangle] + \langle J_1, \ldots, J_4\rangle,$$

причем гауссова часть создается равновесными флуктуациями и фликкерных зависимостей типа $1/\omega$ не содержит. Таким образом, наблюденная в эксперименте зависимость $1/\omega$ обусловлена исключительно коррелятором $\langle J_1, J_2, J_3, J_4\rangle$, т. е. негауссовыми свойствами фликкер-шума.

Рассмотрим отдельные преобразования, совершаемые в эксперименте, подробнее. Сначала напряжение V с резистора R_0 подается на усилитель и полосовой фильтр. Последний выделяет спектральные компоненты, относящиеся к частотному интервалу (ω_1, ω_2). Эти преобразования являются линейными, и их можно описать формулой

$$y(t) = \int D(t-t')\, V(t')\, dt'$$

или на спектральном языке

$$y(\omega) = F(\omega)\, V(\omega) \qquad \left(F(\omega) = \int e^{-i\omega\tau} D(\tau)\, d\tau\right). \tag{24.105}$$

Затем происходит квадрирование сигнала

$$z(t) = y^2(t) \tag{24.106}$$

и усреднение по времени

$$P(t) = T_0^{-1} \int\limits_{t-T_0}^{t} z(t')\, dt',$$

$$P(\omega) = (i\omega T_0)^{-1}\, [1 - \exp(-i\omega T_0)]\, z(\omega) \equiv \Phi(\omega)\, z(\omega). \tag{24.107}$$

Наконец, измеряется спектральная плотность последней величины. Имеем

$$S_P(\omega) = |\Phi(\omega)|^2\, S_z(\omega),$$

где

$$|\Phi(\omega)|^2 = \frac{4}{\omega^2 T_0^2} \sin^2 \frac{\omega T_0}{2}.$$

Поскольку преобразование (106) в спектральной форме принимает вид

$$z(\omega) = (2\pi)^{-1/2} \int y(\nu)\, y(\omega-\nu)\, d\nu,$$

то путем использования (105), (107) нетрудно получить

$$\begin{aligned}\langle P(\omega_1)\, P(\omega_2)\rangle = (2\pi)^{-1}\, \Phi(\omega_1)\, \Phi(\omega_2) \int d\nu_1 d\nu_2 F(\nu_1)\, F(\omega_1-\nu_1) \times \\ \times F(\nu_2)\, F(\omega_2-\nu_2)\, \langle V(\nu_1)\, V(\omega_1-\nu_1) \times \\ \times V(\nu_2)\, V(\omega_2-\nu_2)\rangle.\end{aligned} \tag{24.108}$$

Учтем, что

$$\begin{aligned}&\langle P(\omega_1)\, P(\omega_2)\rangle = S_P(\omega_1)\, \delta(\omega_1+\omega_2) \text{ при } \omega_1 \neq 0,\\ &\langle V(\omega_1) \ldots V(\omega_4)\rangle = \langle V(\omega_1), \ldots, V(\omega_4)\rangle + \text{г. ч.} =\\ &\qquad = S_V(\omega_1, \omega_2, \omega_3)\, \delta(\omega_1 + \ldots + \omega_4) + \text{г. ч.},\end{aligned} \tag{24.109}$$

где г. ч. означает гауссовы члены, описывающие равновесные флуктуации, которые для нас не представляют интереса и поэтому не учитываются.

В силу (109) равенство (108) дает

$$S_P(\omega) = \\ = (2\pi)^{-1} |\Phi(\omega)|^2 \int d\nu_1 d\nu_2 F(\nu_1) F(\omega - \nu_1) F(\nu_2) F(-\omega - \nu_2) \times \\ \times S_V(\omega_1, \omega_2, \omega_3). \qquad (24.110)$$

Из (99) при $z(\omega) = R_0$ имеем

$$S_V(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = \\ = 2\pi^{-1} (kT)^2 R^2 R_0^4 (R + R_0)^{-4} [s^0(\omega_1 + \omega_2) + s^0(\omega_1 + \omega_3) + \\ + s^0(\omega_2 + \omega_3)].$$

Подставляя последнее равенство в (110), находим

$$S_P(\omega) = \pi^{-2} (kT)^2 R^2 R_0^4 (R + R_0)^{-4} |\Phi(\omega)|^2 \times \\ \times [|K(\omega)|^2 s^0(\omega) + 2 \int f(\omega, \omega') s^0(\omega') d\omega'], \qquad (24.111)$$

где обозначено

$$K(\omega) = \int F(\omega - \nu) F(\nu) d\nu,$$

$$f(\omega, \omega') = f(\omega', \omega) = \int F(\nu) F(\omega - \nu) F(\omega' - \nu) \times \\ \times F(\nu - \omega - \omega') d\nu.$$

Сравним окончательную формулу (111) с нестрогой формулой (104). При этом нужно иметь в виду, что $\Delta\omega$ следует интерпретировать как $(2\pi)^{-1} K(0)$, поскольку, как несложно показать,

$$\langle P(t) \rangle = \langle y^2(t) \rangle = (2\pi)^{-1} \int |F(\omega)|^2 S_V(\omega) d\omega \approx \\ \approx S_V(\omega_1) \cdot (2\pi)^{-1} \int |F(\nu)|^2 d\nu.$$

Раньше же полагалось

$$P = S_V \Delta\omega$$

(см. (103)). Сравнение приводит к таким выводам: во-первых, усреднение (107), описываемое функцией $\Phi(\omega)$, не нужно, так как оно только увеличивает различие между сравниваемыми выражениями. Во-вторых, пропорциональности функций $S_P(\omega)$ и $s^0(\omega)$ мешает появившийся в (111) фактор $|K(\omega)|^2/K^2(0)$. Положим, например,

$$F(\omega) = \begin{cases} c \text{ при } \omega_1 < |\omega| < \omega_2, \\ 0 \text{ в других точках.} \end{cases}$$

Тогда этот фактор имеет вид

$$|K(\omega)|^2/K^2(0) = [\omega_2 - \omega_1 - |\omega|]^2/(\omega_2 - \omega_1)^2.$$

В-третьих, в (111) появился еще один член, обусловленный фликкер-шумом. Его зависимость от ω определяется интегралом $\int f(\omega, \omega') s^0(\omega') d\omega'$. Видим, что она существенно отличается от зависимости $1/\omega$.

ЗАМЕЧАНИЯ ПО ЛИТЕРАТУРЕ К ГЛАВЕ 5

Общие формулы, определяющие корреляторы и производные от корреляторов в марковских системах, были найдены в [65] (трехиндексные формулы) и [72] (четырехиндексные формулы). Правда, в отличие от § 22, для этого были применены марковские методы. Примеры использования этих формул имеются, в частности, в указанных работах. В некоторых других работах, например в [25], корреляторы рассчитывались менее систематическими марковскими методами. Четверной коррелятор электрического поля в неограниченной среде с кубической нелинейностью был найден в [67] уже при помощи немарковских ФДС. Другой пример их применения см. в [73].

Возможность появления электрического тока в пассивной цепи, лишенной термоэлектрических свойств, только за счет разности температур нелинейных сопротивлений была указана в [54]. Величина возникающего тока была рассчитана там на примере цепи, содержащей два нелинейных сопротивления со встречными преимущественными проводимостями. Четвертной коррелятор фликкер-шума получен в [87].

Глава 6

ПРОИЗВОДЯЩИЕ РАВЕНСТВА НЕМАРКОВСКОЙ ТЕОРИИ

§ 25. Производящие равенства для процессов, «возбужденных ступенькой»

1. Характеристическая функция простого релаксационного процесса. Неравновесные процессы называются «возбужденными ступенькой» (step-driven), если они протекают при воздействии внешних сил, имеющих ступенеобразный характер:

$$h_\alpha(t) = x_\alpha \eta(t_0 - t) = \begin{cases} x_\alpha & \text{при} \quad t \leqslant t_0, \\ 0 & \text{при} \quad t > t_0. \end{cases} \tag{25.1}$$

Значения x_α не зависят от времени и характеризуют «высоту ступеньки».

К подобным процессам относятся первые результаты нелинейной неравновесной термодинамики, полученные в работах Бернарда и Каллена [1] и автора [44]. Авторы первой из этих работ, рассматривая процессы, «возбужденные ступенькой», весьма близко подошли к выводу квадратичных ФДС (17.46), (17.60). Во второй из указанных работ были получены производящие равенства для «возбужденных ступенькой» процессов.

При воздействии внешних сил (1) положение упрощается благодаря тому, что в случае обычных перемешивающихся систем за бесконечно долгое действие постоянных сил $h_\alpha(t) = x_\alpha$ устанавливается состояние равновесия, соответствующее этим силам, т. е. при $t \leqslant t_0$ система описывается равновесным (при силах x_α) распределением Гиббса

$$w_x(z) = C_x \exp[-\beta\mathscr{H}(z) + \beta x B(z)]. \tag{25.2}$$

После выключения сил x_α в момент t_0 это распределение становится неравновесным и в системе возникает релаксационный процесс (который мы будем называть простым) — процесс релаксации внутренних параметров от значений, соответствующих распределению (2), к значениям, соответствующим новому равновесному распределению

$$w_0(z) = C_0 \exp(-\beta\mathscr{H}(z)). \tag{25.3}$$

Введем единовременную характеристическую функцию, описывающую указанный релаксационный процесс:

$$\Theta_x(iu, t - t_0) = \int \exp(iuB(z))\, w(z, t)\, dz, \quad t \geqslant t_0. \tag{25.4}$$

Она, естественно, оказывается зависящей от времени t_0 выключения сил и от их величины в прошлом.

Используя формулу (1.6), функцию (4) можно записать в виде

$$\Theta_x(v,\ t-t_0) = \\ = \exp\left[\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\sum_{\alpha_1\ldots\alpha_n} k_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(t-t_0,\ x)\, v_{\alpha_1}\ldots v_{\alpha_n}\right], \qquad (25.5)$$

где

$$k_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(t-t_0,\ x) = \langle B_{\alpha_1}(t),\ \ldots,\ B_{\alpha_n}(t)\rangle_h \qquad (25.6)$$

— единовременные неравновесные корреляторы. Если в (6) положить $n = 1$, то получим неравновесное среднее значение, для которого, как известно, справедливо равенство (16.4). Подставляя (1) в (16.4), имеем

$$k_\alpha(t-t_0,\ x) = x_\beta \int_{-\infty}^{t_0} G_{\alpha,\beta}(t,\ t_2)\, dt_2 + \\ + {}^1/_2 x_\beta x_\gamma \int_{-\infty}^{t_0}\int_{-\infty}^{t_0} G_{\alpha,\beta\gamma}(t,\ t_2,\ t_3)\, dt_2\, dt_3 + \cdots \qquad (25.7)$$

По аналогии с (16.4) можно записать формулы для более высоких неравновесных корреляторов:

$$\langle B_1,\ \ldots,\ B_n\rangle_{h\,(\tau)} = \\ = \langle B_1,\ \ldots,\ B_n\rangle_0 + G_{1\ldots n,\ n+1}h_{n+1} + {}^1/_2 G_{1\ldots n;\ n+1,\ n+2}h_{n+1}h_{n+2} + \cdots \qquad (25.8)$$

где $\langle B_1, \ldots, B_n\rangle_0$ — равновесный коррелятор, соответствующий распределению (3). Входящие сюда функции $G_{1\ldots n,\, n+1}$ можно назвать суперадмитансами. Приравнивая в (8) времена $t_1 = t_2 = \ldots = t_n = t$ и подставляя (1), получаем

$$k_{\alpha_1\ldots\alpha_n}(t-t_0,\ x) = k^0_{\alpha_1\ldots\alpha_n} + x_\beta \int_{-\infty}^{t_0} G_{\alpha_1\ldots\alpha_n,\ \beta}(t,\ \ldots,\ t;\ t')\, dt' + \\ + {}^1/_2 x_\beta x_\gamma \int_{-\infty}^{t_0}\int_{-\infty}^{t_0} G_{\alpha_1\ldots\alpha_n,\ \beta\gamma}(t,\ \ldots,\ t;\ t',\ t'')\, dt'\, dt'' + \ldots \qquad (25.9)$$

$\left(k^0_{\alpha_1\ldots\alpha_n} = \langle B_1,\ \ldots,\ B_n\rangle_0\right.$ при $\left.t_1 = \ldots = t_n = t\right)$. Вследствие (5)—(7), (9) имеем

$$\ln\Theta_x(v,\ t-t_0) = \\ = \ln\Theta_0(v) + \sum_{m,\ n=1}^{\infty}\frac{1}{n!\,m!}v_{\alpha_1}\ldots v_{\alpha_n}x_{\beta_1}\ldots x_{\beta_m}\times \\ \times \int_{-\infty}^{t_0}\ldots\int_{-\infty}^{t_0} G_{\alpha_1\ldots\alpha_n,\ \beta_1\ldots\beta_m}(t,\ \ldots,\ t;\ t'_1,\ \ldots,\ t'_m)\, dt'_1\ldots dt'_m, \qquad (25.10)$$

где $\Theta_0(v)$ — не зависящая от x характеристическая функция, соответствующая распределению (3). Итак, логарифм характеристической функции (4) с точностью до члена, не зависящего от x, является производящей функцией для интегралов

$$\int_{-\infty}^{t_0} \cdots \int_{-\infty}^{t_0} G_{\alpha_1 \ldots \alpha_n,\, \beta_1 \ldots \beta_m}(t, \ldots, t;\ t'_1, \ldots, t'_m)\, dt'_1 \ldots dt'_m. \qquad (25.11)$$

2. **Вывод производящего равенства.** Ограничимся пока неквантовым случаем. Кроме единовременной неравновесной характеристической функции (4), можно ввести еще двухвременную равновесную характеристическую функцию

$$\Theta_{\text{рав}}(iu,\ iu',\ t_1 - t_2) =$$
$$= \langle \exp[iu_\alpha B_\alpha(z(t_1)) + iu'_\alpha B_\alpha(z(t_2))]\rangle,\ t_1 \geqslant t_2, \qquad (25.12)$$

которая соответствует полному отсутствию внешних сил: $h(t) \equiv 0$. Учтем, что в момент времени $t_2 \leqslant t_1$ имеет место распределение Гиббса (3) и что динамические переменные $z(t_1)$ при использовании уравнений Гамильтона могут быть выражены через динамические переменные в предыдущий момент:

$$z(t_1) = \varphi_{t_1 - t_2}(z(t_2)), \quad t_1 \geqslant t_2. \qquad (25.13)$$

Поэтому (12) можно записать так:

$$\Theta_{\text{рав}}(v,\ v',\ t_1 - t_2) = \int \exp[vB(\varphi_{t_1 - t_2}(z^{(2)})) +$$
$$+ v'B(z^{(2)})]\, C_0 \exp(-\beta\mathscr{H}(z^{(2)}))\, dz^{(2)}. \qquad (25.14)$$

В то же время, учитывая (13) (при $t_1 = t$, $t_2 = t_0$) и используя распределение (2), взятое в момент t_0, равенство (4) приводим к виду

$$\Theta_x(v,\ t - t_0) =$$
$$= \int \exp[vB(\varphi_{t - t_0}(z))]\, C_x \exp[-\beta\mathscr{H}(z) + \beta x B(z)]\, dz \qquad (25.15)$$

при $t \geqslant t_0$. Сравнивая (14) и (15), получаем равенство

$$\Theta_x(v,\ t - t_0) = (C_x/C_0)\, \Theta_{\text{рав}}(v,\ \beta x,\ t - t_0) \qquad (25.16)$$

при $t \geqslant t_0$, связывающее неравновесную характеристическую функцию с двухвременной равновесной функцией. Если в (16) положить $v = 0$ и учесть, что $\Theta_x(0,\ t - t_0) = 1$, а $\Theta_{\text{рав}}(0,\ v',\ t - t_0)$ есть не что иное, как единовременная равновесная характеристическая функция $\Theta_0(v')$, определяемая, скажем, формулой (2.23), то будем иметь

$$C_0/C_x = \Theta_0(\beta x). \qquad (25.17)$$

Поэтому (16) можно записать в виде

$$\ln \Theta_{kTv'}(v,\ t - t_0) = \ln \Theta_{\text{рав}}(v,\ v',\ t - t_0) - \ln \Theta_0(v'). \qquad (25.18)$$

Это и есть искомое производящее равенство. Учитывая (10) и формулу

$$\ln \Theta_{\text{рав}}(v,\ v',\ t-t_0) = \\ = \sum_{n,m} \frac{1}{n!\,m!} \sum_{\alpha_1\ldots\alpha_n} \sum_{\beta_1\ldots\beta_m} k_{\alpha_1\ldots\alpha_n,\ \beta_1\ldots\beta_m}(t-t_0)\, v_{\alpha_1}\ldots v_{\alpha_n} v'_{\beta_1}\ldots v'_{\beta_m},$$

где

$$k_{\alpha_1\ldots\alpha_n,\ \beta_1\ldots\beta_m}(t-t_0) = \\ = \langle B_{\alpha_1}(t),\ \ldots,\ B_{\alpha_n}(t),\ B_{\beta_1}(t_0),\ \ldots,\ B_{\beta_m}(t_0)\rangle_0, \qquad (25.19)$$

из (18) можно получить различные соотношения, связывающие интегралы (11) и двухвременные равновесные корреляторы (19). Для этого нужно продифференцировать (18) несколько раз по v и v' и после этого приравнять v и v' нулю. В частности, легко получить

$$(kT)^2 \int_{-\infty}^{t_0} \int_{-\infty}^{t_0} G_{\alpha,\ \beta\gamma}(t;\ t',\ t'')\,dt'\,dt'' = \langle B_\alpha(t),\ B_\beta(t_0),\ B_\gamma(t_0)\rangle_0,$$

$$(kT)^2 \int_{-\infty}^{t_0} \int_{-\infty}^{t_0} G_{\alpha\beta,\ \gamma\delta}(t,\ t;\ t',\ t'')\,dt'\,dt'' = \qquad (25.20) \\ = \langle B_\alpha(t),\ B_\beta(t),\ B_\gamma(t_0),\ B_\delta(t_0)\rangle_0$$

при $t \geqslant t_0$, а также многие другие соотношения. Отметим, что в справедливости первого равенства (20) можно убедиться также, используя (17.52). Существенно, что из (18) можно получить соотношения с пятью и большим числом индексов.

3. Производящее равенство, вытекающее из временной обратимости. Предположим, что выполняется условие временной обратимости (6.1), (6.7). Тогда равновесная характеристическая функция удовлетворяет условию временной симметрии

$$\Theta_{\text{рав}}(\varepsilon v',\ \varepsilon v,\ \tau) = \Theta_{\text{рав}}(v,\ v',\ \tau), \quad \tau \geqslant 0. \qquad (25.21)$$

Чтобы его вывести, нужно учесть, что вследствие временной симметрии средние

$$\langle \exp[vB(t_1) + v'B(t_2)]\rangle_0, \quad \langle \exp[v\tilde{B}(\tilde{t}_1) + v'\tilde{B}(\tilde{t}_2)]\rangle_0,$$

соответствующие прямому и обратному времени, равны одной и той же функции:

$$\langle \exp[vB(t_1) + v'B(t_2)]\rangle_0 = \Theta_{\text{рав}}(v,\ v',\ t_1-t_2) \quad \text{при} \quad t_1 \geqslant t_2, \qquad (25.22)$$

$$\langle \exp[v\tilde{B}(\tilde{t}_1) + v'\tilde{B}(\tilde{t}_2)]\rangle_0 = \Theta_{\text{рав}}(v,\ v',\ \tilde{t}_1-\tilde{t}_2) \ \text{при} \ \tilde{t}_1 \geqslant \tilde{t}_2. \qquad (25.23)$$

Момент времени, более ранний в обратном времени, является более поздним в прямом. Учитывая также временные сигнатуры ε_α внутренних параметров, имеем

$$\tilde{B}_\alpha(\tilde{t}_1) = \varepsilon_\alpha B_\alpha(t_2), \quad \tilde{B}_\alpha(\tilde{t}_2) = \varepsilon_\alpha B_\alpha(t_1) \qquad (25.24)$$

$(\bar{t}_1 - \bar{t}_2 = t_1 - t_2)$. Подставляя (24) в (23), получаем

$$\langle \exp\left[v_\alpha \varepsilon_\alpha B_\alpha(t_2) + v'_\alpha \varepsilon_\alpha B_\alpha(t_1)\right]\rangle_0 = \Theta_{\text{рав}}(v,\ v',\ t_1 - t_2), \qquad t_1 \geqslant t_2. \tag{25.25}$$

Но выражение, стоящее в левой части этого равенства, в силу (22) есть не что иное, как $\Theta_{\text{рав}}\ (\varepsilon v',\ \varepsilon v,\ t_1 - t_2)$. Поэтому (23) дает (21).

Используя (18), из (21) можно получить производящее равенство, затрагивающее неравновесные характеристические функции:

$$\ln \Theta_{kTv'}(v,\ t - t_0) + \ln \Theta_0(v') = \ln \Theta_{kT\varepsilon v}(\varepsilon v',\ t - t_0) + \ln \Theta_0(v). \tag{25.26}$$

Из него также можно дифференцированием получить различные соотношения, например, такие:

$$\begin{gathered}
\int_{-\infty}^{t_0} G_{\alpha,\,\beta}(t;\ t')\,dt' = \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \int_{-\infty}^{t_0} G_{\beta,\,\alpha}(t;\ t')\,dt', \\
kT \int_{-\infty}^{t_0}\int_{-\infty}^{t_0} G_{\alpha,\,\beta\gamma}(t;\ t',\ t'')\,dt'\,dt'' = \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma \int_{-\infty}^{t_0} G_{\beta\gamma,\,\alpha}(t,\ t;\ t')\,dt', \qquad (25.27) \\
\int_{-\infty}^{t_0}\int_{-\infty}^{t_0} G_{\alpha\beta,\,\gamma\delta}(t,\ t;\ t',\ t'')\,dt'\,dt'' = \\
= \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma \varepsilon_\delta \int_{-\infty}^{t_0}\int_{-\infty}^{t_0} G_{\gamma\delta,\,\alpha\beta}(t,\ t;\ t',\ t'')\,dt'\,dt''.
\end{gathered}$$

Первое из этих соотношений эквивалентно соотношению взаимности (17.30). Это единственное соотношение взаимности, которое затрагивает только диссипационные характеристики системы — адмитансы $G_{1,\,2\ldots n}$. Прочие соотношения взаимности затрагивают также суперадмитансы $G_{12,\,3\ldots}$, $G_{123,\,4\ldots}$, ..., т. е. не только диссипационные, но и флуктуационные характеристики. Из (26) можно также получить соотношения для пятииндексных и других суперадмитансов. Общее (обобщающее (17.30)) соотношение имеет вид

$$L_{\alpha_1\ldots\alpha_n,\,\beta_1\ldots\beta_m}(t_{12}) = \varepsilon_{\alpha_1} \ldots \varepsilon_{\beta_m} L_{\beta_1\ldots\beta_m,\,\alpha_1\ldots\alpha_n}(t_{12}), \qquad t_{12} > 0,$$

где

$$L_{\alpha_1\ldots\alpha_n,\,\beta_1\ldots\beta_m}(t_{12}) = \\
= \int_{-\infty}^{t_2} \cdots \int_{-\infty}^{t_2} G_{\alpha_1\ldots\alpha_n,\,\beta_1\ldots\beta_m}(t_1,\ \ldots,\ t_1;\ t'_1,\ \ldots,\ t'_m)\,dt'_1 \ldots dt'_m.$$

4. Первое производящее равенство в квантовом случае. Приведенный в п. 2 вывод производящего равенства в квантовом случае неприменим, поскольку при операторном характере параметров $\widehat{B}_\alpha$ и гамильтониана $\widehat{\mathscr{H}}$ равенство

$$\exp(-\beta\widehat{\mathscr{H}} + \beta x\widehat{B}) = \exp(-\beta\widehat{\mathscr{H}})\exp(\beta x\widehat{B})$$

в общем случае становится несправедливым. Поэтому требуется произвести более сложные выкладки. Введем обозначение

$$\hat{D}(\lambda) = \exp(\lambda\hat{\mathscr{H}}) \exp(-\lambda(\hat{\mathscr{H}} - x\hat{B})). \tag{25.28}$$

Дифференцируя (28) по λ, находим

$$d\hat{D}(\lambda)/d\lambda = \exp(\lambda\hat{\mathscr{H}}) [\hat{\mathscr{H}} - (\hat{\mathscr{H}} - x\hat{B})] \exp[-\lambda(\mathscr{H} - x\hat{B})]$$

или

$$d\hat{D}(\lambda)/d\lambda = \exp(\lambda\hat{\mathscr{H}})\, x\hat{B} \exp[-\lambda(\hat{\mathscr{H}} - x\hat{B})] = \\ = \exp(\lambda\hat{\mathscr{H}})\, x\hat{B} \exp(-\lambda\hat{\mathscr{H}})\, \hat{D}(\lambda). \tag{25.29}$$

Вследствие формулы типа (16.30) входящее сюда выражение $\exp(\lambda\hat{\mathscr{H}})\ x\hat{B}(t) \exp(-\lambda\hat{\mathscr{H}})$ можно интерпретировать так:

$$\exp(\lambda\hat{\mathscr{H}})\, x\hat{B}(t) \exp(-\lambda\hat{\mathscr{H}}) = x\hat{B}(t - i\hbar\lambda). \tag{25.30}$$

Интегрируя уравнение (29) при начальном условии $\hat{D}(0) = 1$, получаем

$$\exp(\beta\hat{\mathscr{H}}) \exp(-\beta\hat{\mathscr{H}} + \beta x\hat{B}) \equiv \hat{D}(\beta) = \overleftarrow{\exp}\left[\int_0^\beta d\lambda\, x\hat{B}(t - i\hbar\lambda)\right]. \tag{25.31}$$

Здесь стрелка над exp имеет такой же смысл, что и в (16.33): она упорядочивает операторы $\hat{B}(t - i\hbar\lambda)$ (см. (16.34)). Разница лишь в том, что в (16.33) имеется в виду упорядочение по времени, а в (31) — упорядочение по λ: чем больше значение λ, тем левее располагается соответствующий оператор.

Равенство (15) в квантовом случае записывается в виде

$$\Theta_x(v,\ t - t_0) = \operatorname{Tr}\{C_x \exp[-\beta\hat{\mathscr{H}} + \beta x\hat{B}(t_0)] \exp v\hat{B}(t)\},\ \ t > t_0.$$

Подставляя сюда (31), точнее, равенство

$$\exp(-\beta\hat{\mathscr{H}} + \beta x\hat{B}(t_0)) = \exp(-\beta\hat{\mathscr{H}}) \overleftarrow{\exp}\left[\int_0^\beta d\lambda\, x\hat{B}(t_0 - i\hbar\lambda)\right],$$

получаем

$$\Theta_x(v,\ t - t_0) = \\ = C_x C_0^{-1} \operatorname{Tr}\left\{\hat{\rho}_0 \overleftarrow{\exp}\left[\int_0^\beta d\lambda\, x\hat{B}(t_0 - i\hbar\lambda)\right] \exp(v\hat{B}(t))\right\}, \tag{25.32}$$

где $\hat{\rho}_0 = C_0 \exp(-\beta\hat{\mathscr{H}})$ — равновесная матрица плотности в отсутствие внешних сил. Используя (2.75), (2.77), нетрудно видеть, что $c_1 = \exp(\beta F)$. Поэтому в данном случае $c_x = \exp(\beta F_x) = \exp[\beta F(a + x)]$, $c_0 = \exp[\beta F(a)]$. Следовательно, (32) можно записать в виде

$$\Theta_x(v,\ t - t_1) = \left\langle \overleftarrow{\exp}\left[\int_0^\beta d\lambda\, x\hat{B}(t_1 - i\hbar\lambda)\right] \exp(v\hat{B}(t)) \right\rangle_0 \exp(\beta F_x - \beta F_0). \tag{25.33}$$

Здесь мы заменили t_0 на t_1. Равенство (33) служит квантовым обобщением производящего равенства (18). Учитывая, что

$$B\ (t_1 - i\hbar\lambda) = \exp\ (-i\hbar\lambda p_1)\ B\ (t_1)\ (p_1 = \partial/\partial t_1),$$

его можно записать в виде

$$\Theta_x\ (v,\ t - t_1) \exp\ (\beta F_0 - \beta F_x) =$$

$$= \left\langle \overleftarrow{\exp} \left[\int\limits_0^\beta d\lambda \exp\ (-i\hbar\lambda p_1)\ xB\ (t_1)_\lambda \right] \exp\ (vB\ (t)) \right\rangle_0. \qquad (25.34)$$

Здесь λ при $B\ (t_1)$ (второй аргумент) есть индекс упорядочения операторов. Это значит, что при всех λ оператор $B\ (t_1)_\lambda$ совпадает с $B\ (t_1)$, но значение λ в $B\ (t_1)_\lambda$ указывает место оператора: чем меньше λ, тем правее располагается данный оператор $B\ (t_1)_\lambda$.

Экспоненту в (34) можно разложить в ряд Тейлора. При этом с операторами, снабженными индексом упорядочения, можно обращаться как с числовыми величинами. На примере выражения

$$J = \left[\int\limits_0^\beta d\lambda \exp\ (-i\hbar\lambda p)\ D\ (t)_\lambda \right]^2 =$$

$$= \int\limits_0^\beta \int\limits_0^\beta d\lambda_1\, d\lambda_2 \exp\ [-i\hbar\ (\lambda_1 p_1 + \lambda_2 p_2)]\ D\ (t_1)_{\lambda_1}\ D\ (t_2)_{\lambda_2} \qquad (25.35)$$

при $t_1 = t_2 = t$ покажем, как можно раскрыть степенные выражения с упорядоченными по λ_i операторами. Имеем

$$J = \left\{ \int\limits_0^\beta d\lambda_1 \int\limits_0^{\lambda_1} d\lambda_2 + \int\limits_0^\beta d\lambda_2 \int\limits_0^{\lambda_2} d\lambda_1 \right\} \times$$

$$\times \exp\ [-i\hbar\ (\lambda_1 p_1 + \lambda_2 p_2)]\ D\ (t_1)_{\lambda_1}\ D\ (t_2)_{\lambda_2}$$

при $t_1 = t_2 = t$. Как указывалось, чем меньше значение λ_i, тем правее должен стоять соответствующий оператор, отмеченный индексом λ. Поэтому

$$J = \Phi\ (p_1,\ p_2)\ D\ (t_1)\ D\ (t_2) + \Phi\ (p_2,\ p_1)\ D\ (t_2)\ D\ (t_1) \qquad (25.36)$$

при $t_1 = t_2 = t$, где

$$\Phi\ (p_1,\ p_2) = \int\limits_0^\beta d\lambda_1 \int\limits_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \exp\ (-i\hbar\lambda_1 p_1 - i\hbar\lambda_2 p_2).$$

В (36) писать индексы λ_1, λ_2 нет надобности, так как явное упорядочение операторов уже произведено. Заменяя во втором члене (36) обозначения p_1, p_2 на p_2, p_1, равенство (36) можно записать так:

$$J = 2\Phi\ (p_1,\ p_2)\ D\ (t_1)\ D\ (t_2) \quad \text{при } t_1 = t_2 = t. \qquad (25.37)$$

Аналогичным образом, вводя функции

$$\Phi(p_1, \ldots, p_m) =$$
$$= \int_0^\beta d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \ldots \int_0^{\lambda_{m-1}} d\lambda_m \exp(-i\hbar\lambda_1 p_1 - \ldots - i\hbar\lambda_m p_m), \quad (25.38)$$

$m = 1, 2, 3, \ldots$, произвольные упорядоченные по λ степени можно записать в виде

$$\left[\int_0^\beta d\lambda \exp(-i\hbar\lambda p_1)\, xB(t_1)_\lambda\right]^m = P_{1\ldots m} x_{\alpha_1} \ldots x_{\alpha_m} (\Phi_{1\ldots m} B_1 \ldots B_m). \quad (25.39)$$

Изменением обозначений это равенство можно привести к форме

$$\left[\int_0^\beta d\lambda \exp(-i\hbar\lambda p_1)\, xB(t_1)_\lambda\right]^m =$$
$$= m!\, x_{\alpha_1} \ldots x_{\alpha_m} (\Phi_{1\ldots m} B_1 \ldots B_m)_{t_2 = \ldots = t_m = t_1}.$$

Здесь, как обычно, $B_1 = B_{\alpha_1}(t_1), \ldots$ и, кроме того, $\Phi_{1\ldots m} = \Phi(p_1, \ldots, p_m)$. Выпишем для конкретности несколько низших функций (38):

$$\Phi(p_1) = \beta y_1^{-1}(1 - \exp(-y_1)) = \beta/\Theta^+(p_1),$$
$$\Phi(p_1, p_2) = \quad (25.40)$$
$$= \beta^2 y_2^{-1}\left[y_1^{-1}(1 - \exp(-y_1)) - (y_1 + y_2)^{-1}(1 - \exp(-y_1 - y_2))\right]$$

($y_l = i\beta\hbar p_l$). В неквантовом пределе $\hbar \to 0$ функция $\Phi(p_1, \ldots, p_m)$ переходит в $\beta^m/m!$.

Разлагая экспоненту в (34) в ряд Тейлора и применяя (39) или последующую формулу, получаем производящее равенство вида

$$\Theta_x(v, t - t_1)\exp(\beta F_0 - \beta F_x) =$$
$$= \left\langle \sum_0^\infty x_{\alpha_1} \ldots x_{\alpha_m} (\Phi_{1\ldots m} B_1 \ldots B_m)\exp(vB(t)) \right\rangle_0. \quad (25.41)$$

5. Некоторые применения квантового производящего равенства. В квантовом случае вместо (20) из (41) можно получить

$$\int_{-\infty}^{t_1}\int_{-\infty}^{t_1} G_{\alpha,\, \alpha_1\alpha_2}(t;\ t',\ t'')\, dt'\, dt'' =$$
$$= P_{12}\Phi(p_1, p_2)\langle B_{\alpha_1}(t_1),\ B_{\alpha_2}(t_2),\ \ B_\alpha(t)\rangle_0,$$
$$\int_{-\infty}^{t_1}\int_{-\infty}^{t_1} G_{\alpha\beta,\, \alpha_1\alpha_2}(t;\ t,\ t',\ t'')\, dt'\, dt'' =$$
$$= P_{12}\Phi(p_1, p_2)\langle B_{\alpha_1}(t_1),\ B_{\alpha_2}(t_2),\ B_\alpha(t),\ B_\beta(t)\rangle_0,$$

при $t_2 = t_1 < t$, где $\Phi(p_1, p_2)$ определяется второй формулой из (40).

Рассмотрим теперь другой частный случай. Полагая в (34) $v = 0$, будем иметь

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} \sum_{\alpha_1 \ldots \alpha_m} x_{\alpha_1} \ldots x_{\alpha_m} P_{1 \ldots m} [\Phi_{1 \ldots m} \langle B_1 \ldots B_m \rangle_0]_{t_2 = \ldots = t_m = t_1} =$$
$$= \exp[-\beta F(a + x) + \beta F(a)]. \quad (25.41\text{a})$$

Здесь учтено, что $F_x = F(a + x)$, $F_0 = F(a)$. Мы видим, что определяемые свободной энергией $F(a)$, а именно, равенством

$$\exp[-\beta F(a + kTv) + \beta F(a)] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\alpha} m_{\alpha_1 \ldots \alpha_n} v_{\alpha_1} \ldots v_{\alpha_n}$$

числа $m_{\alpha_1 \ldots \alpha_n}$, которые в неквантовом случае совпадают (см. (2.23)) с единовременными равновесными моментами $\langle B_{\alpha_1} \ldots B_{\alpha_n} \rangle_{\text{рав}}$, в квантовом случае связаны с равновесными моментами формулой

$$m_{\alpha_1 \ldots \alpha_n} =$$
$$= (kT)^n P_{1 \ldots n} [\Phi(p_1, \ldots, p_n) \langle B_{\alpha_1}(t_1) \ldots B_{\alpha_n}(t_n) \rangle_0]_{t_2 = \ldots = t_n = t_1}.$$

Используя равенство

$$P_{1 \ldots n}(\Phi_{1 \ldots n} \langle B_1 \ldots B_n \rangle_0) = (kT)^{-1} P_{1 \ldots (n-1)} (\Phi_{1 \ldots (n-1)} \langle B_1 \ldots B_n \rangle_0), \quad (25.42)$$

доказываемое в приложении 8, последнюю формулу можно записать в виде

$$m_{\alpha_1 \ldots \alpha_n} = M^{\text{к. к.}}_{\alpha_1 \ldots \alpha_n}(t_1, \ldots, t_1),$$

где

$$M^{\text{к. к.}}_{1 \ldots n} = (kT)^{n-1} P_{1 \ldots (n-1)} (\Phi_{1 \ldots (n-1)} \langle B_1 \ldots B_n \rangle_0). \quad (25.43)$$

Выражения (43) можно назвать квазиклассическими моментами. Мы видим, что они в квантовом случае связаны со свободной энергией теми же формулами, какими моменты связаны со свободной энергией в неквантовом случае.

6. Второе квантовое производящее равенство. Тем же способом, каким было выведено (34), можно получить равенство

$$\langle \hat{L} \rangle_{h(\tau)} = \left\langle \overleftarrow{\exp} \left[\int_0^{\beta} d\lambda \exp(-i\hbar\lambda p_2) x B(t_2)_{\lambda} \right] \hat{L} \right\rangle_0 \exp(\beta F_x - \beta F_0), \quad (25.44)$$

где $\hat{L}$ — произвольный оператор, выражающийся, скажем, через $B_{\alpha}(t)$, а внешняя сила $h(\tau)$, стоящая при знаке усреднения в левой части равенства, задается равенством

$$h_{\alpha}(\tau) = x_{\alpha} \eta(t_2 - t),$$

аналогичным (1). Это значит, что среднее относится к процессу, «возбужденному ступенькой».

Используя (30), равенство (44) можно записать в виде

$$\langle \hat{L}\rangle_{h(\tau)} =$$

$$= \left\langle \overleftarrow{\exp}\left[\int_0^\beta d\lambda\,(\exp(\lambda\mathscr{H})xB(t_2)\exp(-\lambda\mathscr{H}))_\lambda\right]\hat{L}\right\rangle_0 \exp(\beta F_x - \beta F_0).$$

Применим к обеим частям этого равенства операцию комплексного сопряжения. Пользуясь формулой

$$[\mathrm{Tr}\,(AB\,\ldots\,Z)]^* = \mathrm{Tr}\,[(AB\,\ldots\,Z)^+] = \mathrm{Tr}\,(Z^+\,\ldots\,B^+A^+), \qquad (25.45)$$

будем иметь

$$\langle L^+\rangle_{h(\tau)} =$$

$$= \left\langle L^+\overrightarrow{\exp}\left[\int_0^\beta d\lambda\,(\exp(-\lambda\mathscr{H})\,xB(t_2)\exp(\lambda\mathscr{H}))_\lambda\right]\right\rangle_0 \exp(\beta F_x - \beta F_0). \qquad (25.46)$$

Здесь $\overrightarrow{\exp}$ означает, что чем меньше λ, тем левее располагается оператор $(\ldots)\,\lambda$. Введем функцию

$$\Psi_{t_1-t_2}(y,\ x) = \left\langle \overrightarrow{\exp}\left[\int_0^\beta d\mu\exp(i\hbar\mu p_1)\,yB\,(t_1)_\mu\right]\right\rangle_{h\,(\tau)} \qquad (25.47)$$

или, в силу (30),

$$\Psi_{t_1-t_2}(y,\ x) = \left\langle \overrightarrow{\exp}\left[\int_0^\beta d\mu\,(\exp(-\mu\mathscr{H})\,yB\,(t_1)\exp(\mu\mathscr{H}))_\mu\right]\right\rangle_{x\,(t_2)}. \qquad (25.48)$$

Здесь при знаке усреднения мы пометили время выключения сил x, упорядочение ведется по μ.

Применим к (47) формулу (44), при этом оператор L берется равным усредняемой экспоненте. В результате получим

$$\Psi_{t_1-t_2}(y,\ x) = \left\langle \overleftarrow{\exp}\left[\int_0^\beta d\lambda\exp(-i\hbar\lambda p_2)\,xB\,(t_2)_\lambda\right]\times\right.$$

$$\left.\times\,\overrightarrow{\exp}\left[\int_0^\beta d\mu\exp(i\hbar\mu p_1)\,yB\,(t_1)_\mu\right]\right\rangle_0 \exp(\beta F_x - \beta F_0). \qquad (25.49)$$

Перейдем теперь к обратному времени $\tilde{t} = -t + \mathrm{const}$. В нем вместо $B\,(t)$ следует брать $\tilde{B}\,(\tilde{t})$. Формула (48) в обратном времени имеет аналогичный вид:

$$\Psi_{\tilde{t}_1-\tilde{t}_2}(\tilde{y},\ \tilde{x}) = \left\langle \overrightarrow{\exp}\left[\int_0^\beta d\mu\,(\exp(-\mu\mathscr{H})\,\tilde{y}\tilde{B}\,(\tilde{t}_1)\exp(\mu\mathscr{H}))_\mu\right]\right\rangle_{\tilde{x}\,(\tilde{t}_2)}. \qquad (25.50)$$

При выполнении условия временной обратимости, которое обусловлено равенством (17.18), в левых частях (48) и (50) стоит одна и та

же функция $\Psi_\tau(y,\ x)$ от выписанных там аргументов. Равенству (46), где $\langle L^+\rangle_{h(\tau)} = \langle L^+\rangle_{x(t_2)}$, в обратном времени соответствует равенство

$$\langle L^+\rangle_{\tilde h(\tilde\tau)} \equiv \langle L^+\rangle_{\tilde x(\tilde t_2)} =$$
$$= \left\langle L^+ \overrightarrow{\exp}\left[\int_0^\beta d\lambda\,(\exp(-\lambda\mathscr{H})\,\tilde x\tilde B(\tilde t_2)\exp(\lambda\mathscr{H}))_\lambda\right]\right\rangle_0 f(\tilde x) \qquad (25.51)$$

($f(\tilde x) = \exp(\beta F_{\tilde x} - \beta F_0)$). Применим к обеим частям равенства (50) операцию комплексного сопряжения. Учитывая (45), будем иметь

$$\Psi^*_{\tilde t_1-\tilde t_2}(\tilde y,\ \tilde x) =$$
$$= \left\langle \overleftarrow{\exp}\left[\int_0^\beta d\mu\,(\exp(\mu\mathscr{H})\,\tilde y\tilde B(\tilde t_1)\exp(-\mu\mathscr{H}))_\mu\right]\right\rangle_{\tilde x(\tilde t_2)}. \qquad (25.52)$$

Полагая в (51) оператор L^+ равным экспоненте, усредняемой в правой части (52), находим

$$\Psi^*_{\tilde t_1-\tilde t_2}(\tilde y,\ \tilde x)\, f^{-1}(\tilde x) = \left\langle \overleftarrow{\exp}\left[\int_0^\beta d\mu\,(\exp(\mu\mathscr{H})\,\tilde y\tilde B(\tilde t_1)\exp(-\mu\mathscr{H}))_\mu\right]\times\right.$$
$$\left.\times\,\overrightarrow{\exp}\left[\int_0^\beta d\lambda\,(\exp(-\lambda\mathscr{H})\,\tilde x\tilde B(\tilde t_2)\exp(\lambda\mathscr{H}))_\lambda\right]\right\rangle_0. \qquad (25.53)$$

Теперь учтем, что, как указывалось в п. 17.2,

$$\tilde D(\tilde t) = \varepsilon_D D^*(t(\tilde t)) = \varepsilon_D D^*(-\tilde t + \mathrm{const}), \qquad (25.54)$$

где D — произвольный оператор, в том числе B_α. В силу (54) справедливы равенства

$$\tilde B_\alpha(\tilde t_1) = \varepsilon_\alpha B^*_\alpha(t_2), \quad \tilde B_\alpha(\tilde t_2) = \varepsilon_\alpha B^*_\alpha(t_1), \qquad (25.55)$$

которые служат обобщением на квантовый случай равенств (24). Поэтому формула (53) принимает вид

$$\Psi^*_{\tilde t_1-\tilde t_2}(\tilde y,\ \tilde x)\, f^{-1}(\tilde x) = \left\langle \overleftarrow{\exp}\left[\int_0^\beta d\lambda\,(\exp(\lambda\mathscr{H})\,\varepsilon\tilde y B(t_2)\exp(-\lambda\mathscr{H}))_\lambda\right]\times\right.$$
$$\left.\times\,\overrightarrow{\exp}\left[\int_0^\beta d\mu\,(\exp(-\mu\mathscr{H})\,\varepsilon\tilde x B(t_1)\exp(\mu\mathscr{H}))_\mu\right]\right\rangle^*_0 \qquad (25.56)$$

(сделана замена $\lambda \rightleftarrows \mu$).

Операция комплексного сопряжения в правой части (56) появилась вследствие ее присутствия в (55). Полагая $\tilde y = \varepsilon x$, $\tilde x = \varepsilon y$, $\tilde t_1 - \tilde t_2 = t_1 - t_2 = \tau$ и снова учитывая (30), получаем

$$\Psi_\tau(\varepsilon x,\ \varepsilon y)\, f^{-1}(y) = \left\langle \overleftarrow{\exp}\left[\int_0^\beta d\lambda\,\exp(-i\hbar\lambda p_2)\, xB(t_2)_\lambda\right]\times\right.$$
$$\left.\times\,\overrightarrow{\exp}\left[\int_0^\beta d\mu\,\exp(i\hbar\mu p_1)\, yB(t_1)_\mu\right]\right\rangle_0. \qquad (25.57)$$

Равновесные средние в (49) и (57) совпадают. Отсюда вытекает равенство

$$\Psi_\tau(y,\ x)\exp(\beta F_0-\beta F_x)=\Psi_\tau(\varepsilon x,\ \varepsilon y)\exp(\beta F_0-\beta F_y)$$

или

$$\ln\Psi_\tau(y,\ x)-\beta F_x=\ln\Psi_\tau(\varepsilon x,\ \varepsilon y)-\beta F_y. \qquad (25.58)$$

Любое из полученных равенств представляет собой искомое квантовое производящее равенство, вытекающее из временной обратимости.

7. Простейшие применения последнего производящего равенства. Чтобы получить следствия из (58), функцию (47) следует представить в виде ряда. Вместо (47) можно взять равенство

$$\Psi^*_{t_1-t_2}(y,\ x)=\left\langle \overleftarrow{\exp}\left[\int_0^\beta d\lambda\exp(-i\hbar\lambda p_1)\,xB(t_2)_\lambda\right]\right\rangle_{x(t_2)} \qquad (25.59)$$

типа (52). Положим здесь $t_2=t_0$. Разлагая экспоненту в правой части (59) в ряд и учитывая (39), будем иметь

$$\Psi^*_{t_1-t_0}(y,\ x)=\sum_{m=0}^{\infty}y_{\alpha_1}\ldots y_{\alpha_m}\Phi_{1\ldots m}\langle B_{\alpha_1}(t_1)\ldots B_{\alpha_m}(t_m)\rangle_{x(t_0)} \qquad (25.60)$$

при $t_m=\ldots=t_2=t_1$. Входящие сюда неравновесные моменты могут быть выражены по обычным формулам из § 1 через неравновесные корреляторы (9). Обозначения в (9) сохраняют свое значение и в квантовом случае. Выпишем несколько первых равенств:

$$\langle B_1\rangle_{x(t_0)}=k_{\alpha_1}(t_1-t_0,\ x)=x_{\alpha_2}\int_{-\infty}^{t_0}G_{1,2}\,dt_2+ \\ +{}^1/_2x_{\alpha_2}x_{\alpha_3}\int_{-\infty}^{t_0}\int_{-\infty}^{t_0}G_{1,\,23}\,dt_2\,dt_3+\ldots, \qquad (25.61)$$

$$\langle B_1B_2\rangle_{x(t_0)}=k_{\alpha_1\alpha_2}(t_1-t_0,\ x)+k_{\alpha_1}(t_1-t_0,\ x)\,k_{\alpha_2}(t_1-t_0,\ x)= \\ =G_{12}+x_{\alpha_3}\int_{-\infty}^{t_0}G_{12,\,3}\,dt_3+{}^1/_2x_{\alpha_3}x_{\alpha_4}\int_{-\infty}^{t_0}\int_{-\infty}^{t_0}(G_{12,\,34}+G_{1,\,3}G_{2,\,4}+ \\ +G_{1,\,4}G_{2,\,3})\,dt_3\,dt_4+\cdots$$

Равенства (61) следует подставить в (60), а (60) — в формулу (58) или, что эквивалентно, в формулу

$$\ln\Psi^*_\tau(y,\ x)-\beta F_x=\ln\Psi^*_\tau(\varepsilon x,\ \varepsilon y)-\beta F_y. \qquad (25.62)$$

Дифференцируя обе части равенства (62) несколько раз по x и несколько раз по y и полагая после этого $x=y=0$, получим соотношения различных порядков. Так, дифференцируя (62) один раз по y_α и один раз по x_β, получим

$$\Phi(p)\int_{-\infty}^{t_0}G_{\alpha,\,\beta}(t,\ t_2)\,dt_2=\Phi(p)\,\varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\int_{-\infty}^{t_0}G_{\beta,\,\alpha}(t,\ t_2)\,dt_2.$$

Отбросив здесь $\Phi(p)$, получаем первое равенство (27). Далее, путем дифференцирования равенства (62) по y_α, y_β, x_γ и приравнивания x, y нулю можно получить

$$\int_{-\infty}^{t_0}[\Phi(p_1,\ p_2)\,G_{\alpha\beta,\,\gamma}(t_1,\ t_2;\ t_3)+\Phi(p_2,\ p_1)\,G_{\beta\alpha,\ \gamma}(t_2,\ t_1;\ t_3)]\,dt_3= \\ =\varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma\Phi(p)\int_{-\infty}^{t_0}\int_{-\infty}^{t_0}G_{\gamma,\,\alpha\beta}(t_1;\ t_2',\ t_3')\,dt_2'\,dt_3' \qquad (25.63)$$

при $t_1=t_2=t$.

Наконец, дифференцирование (62) по y_α, y_β, x_γ, x_δ в нулевой точке дает

$$\Phi(p_1,\ p_2)\int_{-\infty}^{t_0}\int_{-\infty}^{t_0}[G_{\alpha\beta,\,\gamma\delta}(t_1,\ t_2;\ t_3,\ t_4)+G_{\beta\alpha,\,\gamma\delta}(t_1,\ t_2;\ t_3,\ t_4)]\,dt_3\,dt_4= \\ =\varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma\varepsilon_\delta\Phi(p_1,\ p_2)\int_{-\infty}^{t_0}\int_{-\infty}^{t_0}[G_{\gamma\delta,\,\alpha\beta}(t_1,\ t_2;\ t_3,\ t_4)+ \\ +G_{\delta\gamma,\,\alpha\beta}(t_1,\ t_2;\ t_3,\ t_4)]\,dt_3\,dt_4 \qquad (25.64)$$

при $t_1=t_2=t$. Приведенные соотношения (63) и (64) служат квантовым обобщением соответствующих равенств из (27). Имеется еще одно четырехиндексное соотношение, которое мы не рассматривали.

§ 26. Немарковские производящие равенства в общем случае

1. Вывод вспомогательной формулы. Неквантовый случай. Выведем производящее равенство для того случая, когда система находится под действием произвольных переменных внешних сил $h_\alpha(t)$. При этом гамильтониан системы имеет вид

$$\mathscr{H}(z,\ h(t))=\mathscr{H}_0(z)-\sum_\alpha B_\alpha(z)\,h_\alpha(t) \qquad (26.1)$$

и, следовательно, явно зависит от времени:

$$\mathscr{H}(z,\ t)=\mathscr{H}(z,\ h(t)). \qquad (26.2)$$

Подобные системы называются неконсервативными. Нетрудно убедиться, что энергия в них не сохраняется.

Взяв полную производную по времени, имеем

$$\frac{d\mathscr{H}(z(t),\ t)}{dt}=\sum_i\left(\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial p_i}\dot{p}_i\right)+\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial t}.$$

Учитывая уравнения Гамильтона

$$\dot{q}_i=\partial\mathscr{H}/\partial p_i,\ \ \dot{p}_i=-\partial\mathscr{H}/\partial q_i,$$

отсюда получаем

$$d\mathscr{H}(z(t),\ t)/dt=\partial\mathscr{H}(z,\ t)/\partial t.$$

Для случая (1), (2) это равенство принимает вид

$$d\mathscr{H}(z(t),\ t)/dt=-\sum_\alpha B_\alpha(z)\,\dot{h}_\alpha(t). \qquad (26.3)$$

Предположим, что силы $h_\alpha(t)$ отличны от нуля только внутри интервала $a < t < b$ и тождественно равны нулю вне этого интервала:

$$h_\alpha(t) \equiv 0 \quad \text{при } t \leqslant a \text{ и } t \geqslant b = -a > 0. \tag{26.4}$$

Тогда, как видно из (3), гамильтониан остается постоянным в области $t \leqslant a$, а также в области $t \geqslant -a$.

Найдем величину изменения гамильтониана на интервале $a < t < b$. Используя (3), имеем

$$\mathscr{H}(z(b),\ b) - \mathscr{H}(z(a),\ a) = -\int_a^b B_\alpha(z(t))\,\dot{h}_\alpha(t)\,dt.$$

Если произвести интегрирование по частям и учесть равенства $h_\alpha(a) = h_\alpha(b) = 0$, то полученную формулу можно записать в виде

$$\mathscr{H}(z(b),\ b) - \mathscr{H}(z(a),\ a) = \int_a^b \dot{B}_\alpha(z(t))\,h_\alpha(t)\,dt.$$

В силу (1) и (4) $\mathscr{H}(z(b), b)$ есть не что иное, как $\mathscr{H}_0(z(b))$, а $\mathscr{H}(z(a), a) = \mathscr{H}_0(z(a))$. Далее, $B_\alpha(z(t))$ есть не что иное, как $B_\alpha(t)$, поэтому имеем

$$\mathscr{H}_0(z(b)) = \mathscr{H}_0(z(a)) + \int_a^b J_\alpha(t)\,h_\alpha(t)\,dt \tag{26.5}$$

($J_\alpha = \dot{B}_\alpha$). Входящие сюда гамильтонианы соответствуют нулевым внешним силам.

2. Характеристический функционал для потоков при воздействии внешних сил. Введем характеристический функционал

$$\Theta\,[iu(t),\ h(t)] = \left\langle \exp\left\{ i\int_a^b J_\alpha(t)\,u_\alpha(t) \right\} \right\rangle_{h(\tau)}, \tag{26.6}$$

описывающий статистические свойства потоков $J_\alpha(t)$, $a < t < b$, при наличии внешних сил, удовлетворяющих условию (4).

По аналогии с (25.13) потоки $J_\alpha(t) = J_\alpha(z(t))$ могут быть выражены через начальные значения $z(a)$ динамических переменных и через силы $h_\alpha(t')$, действующие на интервале $t' \in (a, t)$:

$$J_\alpha(t) = F_{\alpha,\,t-a}\,[z(a),\ h(t')\,]. \tag{26.7}$$

После подстановки (7) в (6) следует произвести усреднение по $z(a)$. Поскольку до момента времени a внешние силы не действовали, в качестве $w(z(a))$ можно взять равновесное распределение Гиббса

$$w(z(a)) = C_0 \exp\,[-\beta\mathscr{H}_0(z(a))\,]. \tag{26.8}$$

Следовательно, для характеристического функционала (6) имеем формулу

$$\Theta\,[v(t),\ h(t')] = C_0 \int \exp\left\{ \int_a^b v(t)\,F_t\,[z(a),\ h(t')]\,dt - \beta\mathscr{H}_0(z(a)) \right\} dz(a). \tag{26.9}$$

Заменим здесь $v(t)$ на $v(t) - \beta h(t)$. Будем иметь

$$\Theta[v(t) - \beta h(t),\ h(t')] = \\ = C_0 \int \exp\left\{ \int_a^b v(t) J(t)\,dt - \beta \int_a^b h(t) J(t)\,dt - \beta \mathscr{H}_0(z(a)) \right\} dz(a),$$

где $J(t)$ по-прежнему имеет смысл (7). Если теперь применить полученную выше формулу (5), то можно найти

$$\Theta[v(t) - \beta h(t),\ h(t')] = \\ = C_0 \int \exp\left\{ \int_a^b v(t) F_{t-b}[z(b),\ h(t')]\,dt - \beta \mathscr{H}_0(z(b)) \right\} dz(b). \quad (26.10)$$

Здесь использовано то, что якобиан преобразования $z(a) \rightarrow z(b)$, как и всякого касательного преобразования, равен единице.

3. **Неквантовое производящее равенство.** Переходя к обратному времени $\tilde t$, естественно положить $\tilde t_0 = \tilde t(b) = -b$. Это значит, что начальному моменту в обратном времени соответствует самый поздний момент отрезка $[a, b]$ в прямом времени. Кроме того, $\tilde z(\tilde t_0) = \varepsilon z(b)$. Имеют место формулы связи

$$\tilde h_\alpha(\tilde t) = \varepsilon_\alpha h_\alpha(-\tilde t); \qquad \tilde J_\alpha(\tilde t) = -\varepsilon_\alpha J(-\tilde t), \quad (26.11)$$

так как

$$\tilde B_\alpha(\tilde t) = \varepsilon_\alpha B_\alpha(-\tilde t).$$

Запишем аналог равенства (7) в обратном времени:

$$\tilde J_\alpha(\tilde t) = F_{\alpha,\, \tilde t - \tilde t_0}[\tilde z(\tilde t_0),\ \tilde h(\tilde t')]. \quad (26.12)$$

При наличии временной обратимости функционал F в (12) — тот же самый, что и в (7). Должно выполняться условие согласования: при $a < t < b$ и при $\tilde h(\tilde t) = \varepsilon h(-\tilde t)$ левые части равенств (7) и (12) обязаны удовлетворять соотношению

$$\tilde J_\alpha(\tilde t) = -\varepsilon_\alpha J_\alpha(-\tilde t)$$

из (11). Это приводит к равенству

$$F_{\alpha,\, t-b}[z(b),\ h(t')] = -\varepsilon_\alpha F_{\alpha,\, b-t}[\varepsilon z(b),\ \varepsilon h(-\tilde t')]. \quad (26.13)$$

Запишем теперь аналог формулы (9) в обратном времени:

$$\Theta[\tilde v(\tilde t),\ \tilde h(\tilde t')] = \\ = C_0 \int \exp\left\{ \int_{-b}^{-a} \tilde v(\tilde t) F_{\tilde t - \tilde t_0}[\tilde z(\tilde t_0),\ \tilde h(\tilde t')]\,d\tilde t - \beta \mathscr{H}_0(\tilde z(\tilde t_0)) \right\} d\tilde z(\tilde t_0). \quad (26.14)$$

Здесь учтено, что конечному моменту выбранного отрезка $[a, b]$ в обратном времени соответствует начальный момент этого отрезка в прямом времени, т. е. $\tilde t_\text{к} = -a$. Поскольку функционал F в (9) и (14) — один и тот же, должны также совпадать функционалы Θ, если $a = -b$. Используя первое равенство (11), а также указанное выше равенство $\tilde{z}(t_0) = \varepsilon z(b)$, можно привести (14) к виду

$$\Theta[\tilde{v}(\tilde{t}),\ \varepsilon h(-\tilde{t}')] =$$

$$= C_0 \int \exp\left\{ \int_{-b}^{-a} \tilde{v}(\tilde{t}) F_{\tilde{t}+b}[\varepsilon z(b),\ \varepsilon h(-\tilde{t}')]\, d\tilde{t} - \beta \mathscr{H}_0(z(b)) \right\} dz(b).$$

Делая замену переменной интегрирования (положив $\tilde{t} = -t$) и учитывая (13), отсюда будем иметь

$$\Theta[\tilde{v}(\tilde{t}),\ \varepsilon h(-\tilde{t}')] =$$

$$= C_0 \int \exp\left\{ -\int_{a}^{b} \varepsilon \tilde{v}(-t) F_{t-b}[z(b),\ h(t')]\, dt - \beta \mathscr{H}_0(z(b)) \right\} dz(b). \quad (26.15)$$

Выражения в правых частях (10) и (15) совпадут, если положить $-\varepsilon_\alpha \tilde{v}_\alpha(-t) = v_\alpha(t)$. Следовательно, при этом будут равны и левые части, т. е.

$$\Theta[v(t) - \beta h(t),\ h(t)] = \Theta[-\varepsilon v(-t),\ \varepsilon h(-t)]. \quad (26.16)$$

Теперь можно перейти к пределу $a \to -\infty$, $b \to \infty$. Формула (16) и есть искомое неквантовое производящее равенство. Оно было получено Бочковым и Кузовлевым в 1977 г. [4]. Если формулой

$$\Pi[y(t),\ h(t)] = \beta^{-1} \ln \Theta[\beta y(t),\ h(t)] \quad (26.17)$$

ввести производящий функционал П, то вместо (16) будем иметь эквивалентное равенство

$$\Pi[y(t) - h(t),\ h(t)] = \Pi[-\varepsilon y(-t),\ \varepsilon h(-t)]. \quad (26.18)$$

Очевидна аналогия (18) с производящим равенством (6.33) марковской теории.

В заключение этого пункта укажем более симметричную форму записи равенства (18). Заменив в нем y на $y + h/2$, будем иметь

$$\Pi[y(t) - h(t)/2,\ h(t)] = \Pi[-\varepsilon y(-t) - \varepsilon h(-t)/2,\ \varepsilon h(-t)]. \quad (26.19)$$

Поскольку

$$\varepsilon_\alpha h_\alpha(-t) = h^{\text{в}}(t), \quad -\varepsilon_\alpha J_\alpha(-t) = J_\alpha^{\text{в}}(t)$$

и, следовательно, $-\varepsilon_\alpha y_\alpha(-t) = y_\alpha^{\text{в}}(t)$, равенство (19) можно записать в виде

$$\Pi[y(t) - h(t)/2,\ h(t)] = \Pi[y^{\text{в}}(t) - h^{\text{в}}(t)/2,\ h^{\text{в}}(t)].$$

Таким образом, функционал $\Pi[y - h/2, h]$ инвариантен относительно обращения времени.

4. Следствие из производящего равенства: Н-теорема. Полагая в (16) $v(t) \equiv 0$, получаем

$$\Theta[-\beta h(t),\ h(t)] = 1. \quad (26.20)$$

Вследствие (6) это равенство можно записать так:

$$\left\langle \exp\left\{-\beta \int_a^b J_\alpha(t)\, h_\alpha(t)\, dt\right\} - 1 \right\rangle_{h\,(\tau)} = 0. \tag{26.21}$$

Отсюда получаем

$$\left\langle \exp\left(-\beta \int_a^b Jh\,dt\right) + \beta \int_a^b Jh\,dt - 1 \right\rangle_{h\,(\tau)} = \beta \left\langle \int_a^b Jh\,dt \right\rangle_{h\,(\tau)}. \tag{26.22}$$

Поскольку $\exp(x) - 1 - x \geqslant 0$ при любом x, из (22) имеем

$$\left\langle \int_a^b J(t)\, h(t)\, dt \right\rangle \geqslant 0. \tag{26.23}$$

Вследствие (5) это равенство можно записать так:

$$\langle \mathscr{H}_0(b)\rangle - \langle \mathscr{H}_0(a)\rangle \geqslant 0, \quad \text{т. е.} \quad \Delta U \equiv U(b) - U(a) \geqslant 0, \tag{26.24}$$

где $U = \langle \mathscr{H}_0 \rangle$ — внутренняя энергия системы.

Мы доказали таким образом, что при равновесном начальном распределении в результате действия внешних сил внутренняя энергия увеличивается (не уменьшается). Энергия от внешних тел, создающих внешние силы, переходит в рассматриваемую систему, так что внешняя работа ΔA неположительна. При этом предполагается, что диссипируемая энергия, выделяющаяся в виде теплоты, остается в системе и что все взаимодействие с внешними телами сводится к действию внешних сил $h(t)$. Если допустить теплообмен с окружающей средой, то, поскольку согласно первому закону термодинамики $\Delta Q = \Delta U + \Delta A$, доказанная теорема, вместо (24), будет выражаться неравенством $\Delta A \leqslant 0$. Доказанная здесь теорема стоит в ряду рассмотренных ранее Н-теорем (см. пп. 14.3, 15.8).

5. Вывод простейших ФДС из производящего равенства. Проиллюстрируем применение производящего равенства (16) для вывода ФДС на примере простейших соотношений.

Согласно (6) и (1.6) справедлива формула

$$\ln \Theta[v(t),\ h(t)] =$$

$$= \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m!} \int \cdots \int \langle J_{\alpha_1}(t_1), \ldots, J_{\alpha_m}(t_m)\rangle_{h\,(\tau)}\, v_{\alpha_1}(t_1) \ldots v_{\alpha_m}(t_m)\, dt_1 \ldots dt_m. \tag{26.25}$$

В правой части под знаком интеграла стоят неравновесные корреляторы, соответствующие переменным внешним силам $h(t)$.

а) Сначала используем вытекающее из (16) равенство (20). Логарифмируя его и подставляя в него (25), получаем

$$-\beta \int \langle J_{\alpha_1}(t_1)\rangle_{h\,(\tau)}\, h_\alpha(t_1)\, dt_1 +$$

$$+ {}^1/_2\beta^2 \int \langle J_{\alpha_1}(t_1),\ J_{\alpha_2}(t_2)\rangle_{h\,(\tau)}\, h_{\alpha_1}(t_1)\, h_{\alpha_2}(t_2)\, dt_1\, dt_2 -$$

$$- {}^1/_6\beta^3 \langle J_1,\ J_2,\ J_3\rangle_{h\,(\tau)}\, h_1 h_2 h_3 + \ldots = 0. \tag{26.26}$$

Взяв вариационную производную от (26) по $h_\beta(t)$ иполагая $h(\tau) = 0$, будем иметь

$$\langle J_\beta(t)\rangle_0 = 0.$$

Это соотношение согласуется с разложением (16.8).

Далее, дифференцируя (26) по h_1 и h_2 и приравнивая затем силы $h(t)$ нулю, найдем

$$-\delta\langle J_1\rangle_h/\delta h_2 - \delta\langle J_2\rangle_h/\delta h_1 + \beta\langle J_1,\ J_2\rangle = 0$$

при $h(t) \equiv 0$. Вследствие (16.8) это равенство эквивалентно такому ФДС

$$Y_{12} = kT\,(Y_{1,2} + Y_{2,1}) \tag{26.27}$$

$(Y_{12} = \langle J_1,\ J_2\rangle_0)$. Это есть не что иное, как неквантовый вариант соотношения (17.62).

Трехкратное дифференцирование равенства (26) по h_1, h_2, h_3 в точке $h \equiv 0$ дает

$$-Y_{1,23} - Y_{2,13} - Y_{3,12} + \beta Y_{12,3} + \beta Y_{13,2} + \beta Y_{23,1} - \beta^2 Y_{123} = 0, \tag{26.28}$$

где учтено (16.8) и обозначения из п. 17.7. Соотношение (28) может быть получено из ФДС (17.49), (17.68).

Отметим, что формулы (20), (23), (27), (28) справедливы и в том случае, когда условие временной обратимости не выполняется, т. е. когда $\mathscr{H}_0(\varepsilon z)$ отличается от $\mathscr{H}_0(z)$. В самом деле, при отсутствии временной обратимости в правой и левой частях равенства (13) будут стоять разные функционалы F; функционалы Θ в (9) и в (15) будут также разные, но равенство (16) будет справедливо. В обеих его частях будут, правда, стоять разные функционалы, однако, положив в нем $v \equiv 0$, все равно получим (20), так как правая часть обратится в единицу согласно (14). Таким образом, указанные равенства являются следствием только формулы Гиббса (8), т. е. только динамического равновесия.

б) Обратимся теперь к равенству (16). Прологарифмируем его и подставим в него (25). Удерживая лишь члены, линейные по v, будем иметь

$$\int \langle J_\alpha(t)\rangle_{h(\tau)}\, v(t)\,dt - {}^1\!/_2\beta \int \langle J_\alpha(t_1),\ J_\gamma(t_2)\rangle_{h(\tau)}\,[v_\alpha(t_1)\,h_\gamma(t_2) + {}$$
$$+ h_\alpha(t_1)\,v_\gamma(t_2)]\,dt_1\,dt_2 + O(v^2) = -\int \langle J_\alpha(t)\rangle_{\varepsilon h(-\tau)}\,\varepsilon_\alpha v_\alpha(-t)\,dt.$$

Взяв вариационную производную по v_1 и по h_2 от обеих частей полученного равенства, а затем полагая $h \equiv 0$, находим

$$\delta\langle J_1\rangle_{h(\tau)}/\delta h_2 - \beta\langle J_1,\ J_2\rangle_0 = -\varepsilon_{\alpha_1}\delta\langle J_{\alpha_1}(-t_1)\rangle_{\varepsilon h(-\tau)}/\delta h_2$$

при $h \equiv 0$.

Вследствие (16.8) это равенство можно записать в виде

$$Y_{\alpha\beta}(t_1,\ t_2) = kT\,[Y_{\alpha,\beta}(t_1,\ t_2) + \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta Y_{\alpha,\beta}(-t_1,\ -t_2)].$$

Сравнивая данную формулу с (27), получаем соотношение

$$Y_{\beta,\alpha}(t_2, t_1) = \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta Y_{\alpha,\beta}(-t_1, -t_2),$$

т. е. соотношение взаимности (17.64).

Из производящего равенства (16) можно получить и другие ФДС в неквантовом варианте, в том числе и те соотношения, которые не были получены ранее, а именно, соотношения при числе индексов, большем четырех.

6. Квантовый случай. Вспомогательные формулы. Динамические переменные $\widehat{z} = (\widehat{q}_i, \widehat{p}_i)$ или функции от них $\widehat{D} = D(\widehat{z})$ в гейзенберговском представлении при гамильтониане $\widehat{\mathscr{H}}(t)$, зависящем от времени, удовлетворяют уравнению типа

$$d\widehat{D}/dt = (i/\hbar)(\widehat{\mathscr{H}}(t)\widehat{D} - \widehat{D}\widehat{\mathscr{H}}(t)). \tag{26.29}$$

Если $\widehat{D}$ является функцией не только динамических переменных, но и явно зависит от времени: $\widehat{D} = D(\widehat{z}, t)$, то вместо (29) имеем

$$d\widehat{D}/dt = (i/\hbar)(\widehat{\mathscr{H}}(t)\widehat{D} - \widehat{D}\widehat{\mathscr{H}}(t)) + \partial\widehat{D}/\partial t. \tag{26.30}$$

Применяя формулу (30) к гамильтониану $\widehat{\mathscr{H}}(t)$, будем иметь

$$d\widehat{\mathscr{H}}(t)/dt = \partial\widehat{\mathscr{H}}(t)/\partial t. \tag{26.31}$$

В квантовом случае равенство (1) принимает вид

$$\widehat{\mathscr{H}}(t) = \widehat{\mathscr{H}}_0 - \sum_\alpha \widehat{B}_\alpha h_\alpha(t).$$

Следовательно, в силу (31) имеем

$$d\widehat{\mathscr{H}}(t)/dt = -\sum_\alpha \widehat{B}_\alpha \dot{h}_\alpha(t). \tag{26.32}$$

Эта формула аналогична (3). Интегрируя (32), получаем

$$\widehat{\mathscr{H}}_0(b) = \widehat{\mathscr{H}}_0(a) - \int_a^b \widehat{B}_\alpha \dot{h}_\alpha(t)\,dt = \widehat{\mathscr{H}}_0(a) + \int_a^b \widehat{J}_\alpha h_\alpha(t)\,dt, \tag{26.33}$$

где $\widehat{\mathscr{H}}_0(t) = \mathscr{H}_0(\widehat{z}(t))$, $\widehat{J}_\alpha = \dot{\widehat{B}}_\alpha$ и использованы равенства $h(a) = h(b) = 0$.

Итак, на квантовый случай распространяется теория, изложенная в п. 1. Формула Гиббса (8) теперь имеет вид

$$\widehat{\rho}_0(a) = C_0 \exp(-\beta\widehat{\mathscr{H}}_0(a)). \tag{26.34}$$

Кроме этого, рассмотрим еще гиббсову матрицу плотности, соответствующую моментам времени $t \geqslant b$:

$$\widehat{\rho}_0(b) = C_0 \exp(-\beta\widehat{\mathscr{H}}_0(b)). \tag{26.35}$$

Матрицу (34) можно считать не зависящей от времени матрицей плотности гейзенберговского представления для прямого времени, а матрицу (35) — аналогичной матрицей для обратного времени.

Подставляя (33) в (35), получаем

$$\hat\rho(b) = C_0 \exp[-\beta\hat{\mathscr{H}}_0(a) - \beta\hat{E}], \tag{26.36}$$

где для краткости обозначено

$$\hat{E} = \int_a^b \hat{J}_\alpha(t)\, h_\alpha(t)\, dt. \tag{26.37}$$

Воспользуемся формулой

$$\exp(-\beta\mathscr{H}_0 - \beta\hat{E}) =$$
$$= \exp(-\beta\hat{\mathscr{H}}_0)\,\overleftarrow{\exp}\left[-\int_0^\beta d\lambda\,(\exp(\lambda\hat{\mathscr{H}}_0)\hat{E}\exp(-\lambda\hat{\mathscr{H}}_0))_\lambda\right], \tag{26.38}$$

которая аналогична равенству (25.31) при учете (25.30), где $\hat{\mathscr{H}}$ отождествлен с $\hat{\mathscr{H}}_0$. Применяя (38) к (36), будем иметь

$$\hat\rho_0(b) = C_0\exp[-\beta\hat{\mathscr{H}}_0(a)]\,\overleftarrow{\exp}\left[-\int_0^\beta d\lambda\,(\exp(\lambda\hat{\mathscr{H}}_0)\hat{E}\exp(-\lambda\hat{\mathscr{H}}_0))_\lambda\right]. \tag{26.39}$$

Здесь $\mathscr{H}_0 = \mathscr{H}_0(a)$; перед экспонентой в силу (34) стоит матрица $\rho_0(a)$.

7. Общее квантовое равенство с произвольным операторным выражением. Поскольку в силу (4) внешние силы при $t < a$ на систему, рассматриваемую в прямом времени, не действуют, устанавливается равновесное состояние, описываемое гейзенберговской матрицей плотности (34). Она определяет средние

$$\langle\ldots\rangle_{h(\tau)} = \mathrm{Tr}\,\{\hat\rho_0(a)\ldots\}_{h(\tau)}. \tag{26.40}$$

Здесь мы отметили внешние силы, действующие на систему при $t > a$, поскольку эти силы влияют на временную эволюцию усредняемых операторов. Усредним по правилу (40) оператор

$$\overleftarrow{\exp}\left\{-\int_0^\beta d\lambda\,[\exp(\lambda\hat{\mathscr{H}}_0(a))\,\hat{E}\exp(-\lambda\hat{\mathscr{H}}_0(a))]_\lambda\right\}\hat{L}\,[\hat{B}(t)]. \tag{26.41}$$

Здесь $\hat{L}\,[\hat{B}(t)] = \hat{L}\,[\hat{B}(t),\ -\infty < t < \infty]$ — некоторое функциональное операторное выражение, т. е. выражение, определенное вместе с порядком следования операторов $\hat{B}_\alpha(t)$. Это значит, что задано правило, по которому набору некоммутирующих операторов $\hat{B}_\alpha(t)$ (α и t пробегают различные значения) ставится в соответствие оператор $\hat{L}$. Примеры такого операторного выражения будут даны ниже. Подставляя (41) в (40), получим среднее, которое для краткости будем обозначать буквой m:

$$m = \mathrm{Tr}\left\{\hat\rho_0(a)\,\overleftarrow{\exp}\left\{-\int_0^\beta d\lambda\,[\exp(\lambda\hat{\mathscr{H}}_0(a))\,\hat{E}\exp(-\lambda\hat{\mathscr{H}}_0(a))]_\lambda\right\}\hat{L}[\hat{B}(t)]\right\}_{h(\tau)}. \tag{26.42}$$

Вследствие (39) это равенство можно записать так:

$$m = \mathrm{Tr}\,\{\hat{\rho}_0(b)\,\hat{L}\,[\hat{B}(t)]\}_{h(\tau)}. \tag{26.43}$$

В частности, если $\hat{L}\,[\hat{B}] = \hat{1}$, в силу условия нормировки матрицы $\rho_0(b)$ немедленно получаем $m = 1$, т. е.

$$\left\langle \overleftarrow{\exp}\left[-\int\limits_0^\beta d\lambda\,[\exp(\lambda\hat{\mathscr{H}}_0(a))\,\hat{E}\exp(-\lambda\hat{\mathscr{H}}_0(a))]_\lambda\right]\right\rangle_{h(\tau)} = 1. \tag{26.44}$$

Возвратимся к случаю произвольного $\hat{L}\,[\hat{B}(t)]$. Стоящую в (43) матрицу $\rho_0(b)$ можно интерпретировать как неизменную матрицу гейзенберговского представления для обратного времени. При этом операторы $\hat{B}_\alpha(t)$, точнее, связанные с ними операторы

$$\hat{\tilde{B}}_\alpha(\tilde{t}) = \varepsilon_\alpha\hat{B}^*_\alpha(-\tilde{t})$$

(см. (25.54)) следует считать изменяющимися в обратном времени. Последнее равенство можно записать в виде

$$\hat{B}_\alpha(t) = \varepsilon_\alpha\hat{\tilde{B}}^*_\alpha(-t). \tag{26.45}$$

Подставляя (45) в (43), будем иметь

$$m = \mathrm{Tr}\,\{\hat{\rho}_0(b)\,\hat{L}\,[\varepsilon\tilde{B}^*(-t)]\}_{h(\tau)} = \mathrm{Tr}\,\{\hat{\rho}_0(b)\,\hat{L}\,[\varepsilon\tilde{B}(-t)]\}^*_{h(\tau)}. \tag{26.46}$$

Здесь использовано равенство $\hat{\rho}_0^*(b) = \hat{\rho}_0(b)$, т. е. равенство (17.20), вытекающее из условия временной обратимости (17.18). Вместо t в (46) с равным успехом можно писать $\tilde{t}$. Нижний индекс $h(\tau)$ в (46) указывает график действующих сил, рассматриваемый в системе координат прямого времени. Поскольку процесс мыслится текущим в обратном времени, естественно указать тот же график, но таким, каким он представляется в системе координат обратного времени. Вследствие первого равенства (11), которое справедливо и в квантовом случае, вместо $h(\tau)$ следует писать $\varepsilon h(-\tilde{\tau})$. Следовательно, вместо (46) лучше писать равенство

$$m^* = \mathrm{Tr}\,\{\hat{\rho}_0(b)\,\hat{L}\,[\varepsilon\tilde{B}(-\tilde{t})]\}_{\varepsilon h(-\tilde{\tau})}. \tag{26.47}$$

Теперь используем условие временной симметрии. При этом условии для любого операторного выражения $\hat{M}\,[\hat{B}(t)]$ имеем равенство средних в прямом и обратном времени:

$$\mathrm{Tr}\,\{\hat{\rho}_0(b)\,\hat{M}\,[\hat{\tilde{B}}(\tilde{t})]\}_{\tilde{h}'(\tilde{\tau})} = \mathrm{Tr}\,\{\hat{\rho}_0(a)\,\hat{M}\,[\hat{B}(t)]\}_{h''(\tau)}, \tag{26.48}$$

если график сил с точки зрения обратного времени в левой части равенства совпадает с графиком сил, рассматриваемым с точки зрения прямого времени, в правой части. Аналитически это условие выражается равенством

$$\tilde{h}'(\tilde{\tau}) = f(\tilde{\tau});\quad h''(\tau) = f(\tau). \tag{26.49}$$

Подчеркнем, что в (48) входят объективно разные графики сил, которые, однако, с разных точек зрения представляются одинаково. Тот факт, что силы разные, мы отметили штрихами: силы в левой части обозначаем $h'(\tau)$, а силы в правой части — $h''(\tau)$.

Подберем операторное выражение $\widehat{M}[\widehat{B}(t)]$ и график сил $\tilde{h}'(\tilde{\tau})$ так, чтобы левая часть равенства (48) совпала с выражением в правой части (47). Для этого необходимы равенства

$$\widehat{M}[\widehat{B}(t)] = \widehat{L}[\varepsilon\widehat{B}(-t)], \quad \tilde{h}'(\tilde{\tau}) = \varepsilon h(-\tilde{\tau}).$$

В соответствии с (49) имеем

$$f(\tilde{\tau}) = \varepsilon h(-\tilde{\tau}) \quad \text{и} \quad h''(\tau) = \varepsilon h(-\tau).$$

При таких силах и таком функциональном выражении $\widehat{M}[\widehat{B}]$ к (47) можно применить равенство (48), что дает

$$m = \operatorname{Tr}\{\widehat{\rho}_0(a)\widehat{L}[\varepsilon\widehat{B}(-t)]\}^*_{\varepsilon h(-\tau)}. \tag{26.50}$$

Здесь, как и в (42), усреднение проводится с матрицей плотности $\widehat{\rho}_0(a)$. Из (42) и (50), используя (40), получаем окончательное равенство

$$\left\langle \overleftarrow{\exp}\left[-\int_0^\beta d\lambda\,(\exp(\lambda\widehat{\mathscr{H}}_0)\widehat{E}\exp(-\lambda\widehat{\mathscr{H}}_0))_\lambda\right]\widehat{L}[\widehat{B}(t)]\right\rangle_{h(\tau)} =$$
$$= \langle\widehat{L}[\varepsilon\widehat{B}(-t)]\rangle^*_{\varepsilon h(-\tau)}. \tag{26.51}$$

Из него, конкретизируя операторное выражение $\widehat{L}[\widehat{B}]$, можно получить различные частные случаи квантовых производящих равенств.

8. Несколько конкретных производящих равенств. Рассмотрим несколько частных случаев операторного выражения $\widehat{L}[\widehat{B}]$.

а) Зададимся моментами времени $t_1, t_2, \ldots, t_n$, а также индексами $\alpha_1, \ldots, \alpha_n$ и положим

$$L[B] = B_{\alpha_1}(t_1)B_{\alpha_2}(t_2)\ldots B_{\alpha_n}(t_n).$$

Подставляя этот частный вид операторного выражения в (51), получаем

$$\left\langle \overleftarrow{\exp}\left[-\int_0^\beta d\lambda\,(\exp(\lambda\mathscr{H}_0)E\exp(-\lambda\mathscr{H}_0))_\lambda\right]B_{\alpha_1}(t_1)\ldots B_{\alpha_n}(t_n)\right\rangle_{h(\tau)} =$$
$$= \varepsilon_{\alpha_1}\ldots\varepsilon_{\alpha_n}\langle B_{\alpha_n}(-t_n)\ldots B_{\alpha_1}(-t_1)\rangle_{\varepsilon h(-\tau)}. \tag{26.52}$$

Здесь в правой части мы использовали (25.45). Равенство (52) можно назвать неполным производящим равенством, так как, в отличие от (16), оно связывает выражения, зависящие лишь от функции $h(t)$ и не зависящие от $v(t)$.

б) Теперь возьмем операторное выражение

$$L[B(t)] = \exp\left[\int_{-\infty}^{\infty} v(t)B(t)\,dt\right]. \tag{26.53}$$

Подставляя его в (51) и учитывая, что

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} v_\alpha(t)\,\varepsilon_\alpha B_\alpha(-t)\,dt = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_\alpha v_\alpha(-t')\,B_\alpha(t')\,dt',$$

будем иметь

$$\left\langle \overleftarrow{\exp}\left[-\int\limits_0^\beta d\lambda\,(\exp(\lambda\mathscr{H}_0)\,E\exp(-\lambda\mathscr{H}_0))_\lambda\right]\exp\left[\int v(t)\,B(t)\,dt\right]\right\rangle_{h(\tau)} =$$

$$= \left\langle \exp\left[\int \varepsilon v(-t)\,B(t)\,dt\right]\right\rangle_{\varepsilon h\,(-\tau)}. \quad (26.54)$$

Комплексное сопряжение в правой части опущено, так как оператор (53) эрмитов при действительной функции $v(t)$ и поэтому среднее в правой части действительно.

Вместо (53) можно было бы взять экспоненту с другим упорядочением, скажем, экспоненту $\overrightarrow{\exp}$, упорядоченную по времени. При этом в правой части равенства (54) будет стоять экспонента $\overrightarrow{\exp}$ с противоположным упорядочением.

в) Если взять операторное выражение

$$L[B(t)] = \exp\left[\int\limits_{-\infty}^{\infty} v(t)\dot{B}(t)\,dt\right],$$

то из (51) получим производящее равенство

$$\left\langle \overleftarrow{\exp}\left[-\int\limits_0^\beta d\lambda\,(\exp(\lambda\mathscr{H}_0)\,E\exp(-\lambda\mathscr{H}_0))_\lambda\right]\exp\left[\int v(t)J(t)dt\right]\right\rangle_{h(\tau)} =$$

$$= \left\langle \exp\left[-\int \varepsilon v(-t)\,J(t)\,dt\right]\right\rangle_{\varepsilon h\,(-\tau)}, \quad (26.55)$$

являющееся квантовым обобщением равенства (16).

9. Простейшие применения одного из квантовых производящих равенств. Полученные выше квантовые производящие равенства (52) (взятое при различных n, $t_1, \ldots, t_n$, $\alpha_1, \ldots, \alpha_n$), (54), (55) в принципе можно использовать для получения всевозможных квантовых линейных и нелинейных ФДС. Однако сделать это непросто вследствие громоздких выкладок. Поэтому в §§ 17 и 18 для данной цели были применены другие методы. Здесь нам нет надобности дублировать вывод ФДС. Ограничимся тем, что приведем лишь простейшие следствия из наиболее простого из выведенных равенств, а именно — производящего равенства (44), справедливость которого не ограничена условием временной обратимости.

Разлагая экспоненту в (44) в ряд Тейлора и совершая преобразования типа преобразования от (25.35) к (25.37), что связано с учетом упорядочения операторов по λ, будем иметь

$$0 = -\int_0^\beta d\lambda \langle \exp(\lambda\mathcal{H}_0)(E)_{h(\tau)} \exp(-\lambda\mathcal{H}_0)\rangle_0 +$$

$$+\int_0^\beta d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \langle \exp(\lambda_1\mathcal{H}_0)(E)_{h(\tau)} \exp[(\lambda_2-\lambda_1)\mathcal{H}_0](E)_{h(\tau)} \exp(-\lambda_2\mathcal{H}_0)\rangle_0 -$$

$$-\int_0^\beta d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \int_0^{\lambda_2} d\lambda_3 \langle \exp(\lambda_1\mathcal{H}_0)(E)_h \exp[(\lambda_2-\lambda_1)\mathcal{H}_0](E)_h \times$$

$$\times \exp[(\lambda_3-\lambda_2)\mathcal{H}_0](E)_h \exp(-\lambda_3\mathcal{H}_0)\rangle_0 + \dots \qquad (26.56)$$

Здесь индекс $h = h(\tau)$ мы пишем вблизи E, поскольку этот индекс указывает, как изменяются входящие в

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} J_\alpha(t) h_\alpha(t)\, dt \qquad (26.57)$$

операторы $J_\alpha(t)$ и чему равны входящие сюда фукции $h_\alpha(t)$. Усреднение же проводится с матрицей плотности $\rho_0(a)$ и, следовательно, берутся равновесные средние.

Подставляя (57) и (56), продифференцируем равенство (56) вариационно несколько раз по $h(t)$ и после этого положим $h(t) \equiv 0$. При этом следует использовать равенства

$$\frac{\delta(E)_h}{\delta h_1} = \left(J_1 + \int \frac{\delta J_\alpha(t)}{\delta h_1} h_\alpha(t) dt\right)_h,$$

$$\frac{\delta^2(E)_h}{\delta h_2\, \delta h_1} = \left(\frac{\delta J_1}{\delta h_2} + \frac{\delta J_2}{\delta h_1} + \int \frac{\delta^2 J_\alpha(t)}{\delta h_1\, \delta h_2} h_\alpha(t)\, dt\right)_h \text{ и т. д.} \qquad (26.58)$$

После того, как мы положим $h(t) \equiv 0$, останутся равновесные средние типа $\langle C'D' \dots Z'\rangle_0$, где C', D', ... имеют вид

$$D' = \exp(\lambda\mathcal{H}_0) D(t_1, \dots, t_k) \exp(-\lambda\mathcal{H}_0) \text{ и т. п.}$$

По аналогии с (25.30) имеем

$$\exp(\lambda\mathcal{H}_0) D(t_1, \dots, t_k) \exp(-\lambda\mathcal{H}_0) = D(t_1 - i\hbar\lambda, \dots, t_k - i\hbar\lambda) =$$

$$= \exp[-i\hbar\lambda(p_1 + \dots + p_k)] D(t_1, \dots, t_k). \qquad (26.59)$$

Дифференцируя (56) по h_1 и h_2 в нулевой точке $h(t) \equiv 0$, при помощи (58) и (59) получим

$$-\beta\langle\delta J_1/\delta h_2\rangle_0 - \beta\langle\delta J_2/\delta h_1\rangle_0 + \Phi(p_1, p_2)\langle J_1J_2\rangle_0 +$$

$$+ \Phi(p_2, p_1)\langle J_2J_1\rangle = 0. \qquad (26.60)$$

Здесь мы использовали обозначение (25.38). В силу равенства $\langle J_1\rangle = 0$ можно в (60) вместо момента $\langle J_1J_2\rangle_0$ писать коррелятор $Y_{12} = \langle J_1, J_2\rangle_0$. Учитывая второе равенство (25.40), задающее $\Phi(p_1, p_2)$, нетрудно проверить, что справедливо равенство

$$\Phi(p, -p) + \Phi(-p, p)\exp(-i\hbar\beta p) = \beta\Phi(p), \qquad (26.61)$$

являющееся частным случаем (П8.1). Поэтому по аналогии с (25.42) имеем

$$\Phi(p_1, \ -p_1) Y_{12} + \Phi(-p_1, \ p_1) Y_{21} = \beta\Phi(p_1) Y_{12}.$$

Используя это равенство, а также (16.8), соотношение (60) можно привести к виду

$$Y_{1,2} + Y_{2,1} = \Phi(p_1) Y_{12}.$$

Вследствие легко проверяемого равенства $\Phi(p) = \beta\ [\Theta^+(p)]^{-1}$ это соотношение совпадает с (17.62).

Далее, дифференцируя (56) по h_1, h_2, h_3 и полагая $h(t) \equiv 0$, при учете (58) и (59) будем иметь

$$P_{(123)}\{-Y_{1,23} + \Phi(p_1)\langle J_1, \ \delta J_2/\delta h_3 + \delta J_3/\delta h_2\rangle\} = \\ = \Phi(p_1, \ p_2) Y_{123} + \Phi(p_2, \ p_1) Y_{213}. \quad (26.62)$$

Здесь использовано (61) и равенство типа (25.42) при $n = 3$. Полученное соотношение (62) служит квантовым обобщением ФДС (28). Используя (16.37), нетрудно получить

$$\langle J_1\, \delta J_2/\delta h_3\rangle_0 = -(i\hbar p_3)^{-1}\langle J_1[J_2, \ J_3]\rangle_0\, \eta(t_{23}) = \\ = -(i\hbar p_3)^{-1}(Y_{123} - Y_{132})\,\eta(t_{23}).$$

Поэтому из (62) можно вывести соотношение, затрагивающее только функции $Y_{1,23}$ и Y_{123} и не обусловленное временной обратимостью.

10. Квазиклассическое производящее равенство. Рассмотрим интеграл

$$\widehat{F} = \int_a^b v(t)\widehat{J}(t)\,dt. \quad (26.63)$$

Вследствие (33) справедливо равенство

$$\operatorname{Tr}\exp\left[-\beta\widehat{\mathscr{H}}_0(a) - \beta\int_a^b h(t)\widehat{J}(t)\,dt + \widehat{F}\right] = \operatorname{Tr}\exp[-\beta\widehat{\mathscr{H}}_0(b) + \widehat{F}].$$

Учитывая (34) и (35), его можно записать в виде

$$\operatorname{Tr}\left\{\widehat{\rho}_0(a)\exp[\beta\widehat{\mathscr{H}}_0(a)]\exp\left[-\beta\widehat{\mathscr{H}}_0(a) - \beta\int_a^b h(t)\widehat{J}(t)\,dt + \widehat{F}\right]\right\} = \\ = \operatorname{Tr}\{\widehat{\rho}_0(b)\exp[\beta\widehat{\mathscr{H}}_0(b)]\exp[-\beta\widehat{\mathscr{H}}_0(b) + \widehat{F}]\}. \quad (26.64)$$

Будем предполагать, что входящие в (63) и (64) гейзенберговские операторы $\widehat{J}_\alpha(t)$ эволюционируют во времени в соответствии с действующими внешними силами $h(t)$. Тогда выражение, стоящее в левой части (64), представляет собой среднее типа (40), т. е. его можно записать так:

$$\left\langle \exp[\beta\widehat{\mathscr{H}}_0(a)]\exp\left[-\beta\widehat{\mathscr{H}}_0(a) - \beta\int_a^b h(t)\widehat{J}(t)\,dt + \int_a^b v(t)\widehat{J}(t)\,dt\right]\right\rangle_{h(\tau)}.$$

Если ввести функционал

$$\Psi\,[v(t),\ h(t)] = \left\langle \exp\,[\beta\widehat{\mathscr{H}}_0(a)]\,\exp_l\left[-\beta\widehat{\mathscr{H}}_0(a) + \int\limits_a^b v(t)\,\widehat{J}(t)\,dt\right]\right\rangle_{h(\tau)}, \tag{26.65}$$

то это выражение есть не что иное, как

$$\Psi\,[v(t) - \beta h(t),\ h(t)]. \tag{26.66}$$

Теперь обратимся к правой части равенства (64). Будем трактовать матрицу $\widehat{\rho}_0(b)$ как гейзенберговскую матрицу плотности, соответствующую процессам, текущим в обратном времени. При этом входящий в правую часть (64) оператор (63) нужно преобразовать, подставив в него равенство $\widehat{J}_\alpha(t) = -\varepsilon_\alpha\widehat{\widetilde{J}}{}^*_\alpha(-t)$ типа (45). Это дает

$$\widehat{F} = -\int\limits_a^b v_\alpha(t)\,\varepsilon_\alpha\widehat{\widetilde{J}}{}^*_\alpha(-t)\,dt = -\int\limits_{-b}^{-a} \varepsilon_\alpha v_\alpha(-\widetilde{t})\,\widehat{\widetilde{J}}{}^*_\alpha(\widetilde{t})\,d\widetilde{t}, \tag{26.67}$$

где сделана замена переменной интегрирования. Подставляя (67) в правую часть (64), получим выражение

$$\mathrm{Tr}\left\{\widehat{\rho}_0(b)\exp\,[\beta\widehat{\mathscr{H}}_0(b)]\ \exp\left[-\beta\widehat{\mathscr{H}}_0(b) - \int\limits_{-b}^{-a} \varepsilon_\alpha v_\alpha(-\widetilde{t})\,\widehat{\widetilde{J}}{}^*_\alpha(\widetilde{t})\,d\widetilde{t}\right]\right\}_{\varepsilon h(-\widetilde{\tau})}. \tag{26.68}$$

Здесь выписаны действующие силы такими, какими они представляются в системе координат обратного времени.

Формуле (65) в обратном времени соответствует формула

$$\Psi\,[\widetilde{v}(\widetilde{t}),\ \widetilde{h}(\widetilde{t})] = \\ = \mathrm{Tr}\left\{\widehat{\rho}_0(b)\exp\,[\beta\widehat{\mathscr{H}}_0(b)]\exp\left[-\beta\widehat{\mathscr{H}}_0(b) + \int\limits_{-b}^{-a} \widetilde{v}(\widetilde{t})\,\widehat{\widetilde{J}}\ (\widetilde{t})\,d\widetilde{t}\right]\right\}_{\widetilde{h}(\widetilde{\tau})}, \tag{26.69}$$

причем при наличии временной обратимости и при $a = -b$ функционал $\Psi\,[\cdot,\ \cdot]$ в (65) и (69) один и тот же. Учитывая (69), легко понять, что выражение (68) можно записать в виде

$$\Psi\,[-\varepsilon v(-t),\ \varepsilon h(-t)]^*. \tag{26.70}$$

Стоящая вверху звездочка, обозначающая комплексное сопряжение, возникла вследствие комплексного сопряжения в (67). Ее можно снять, поскольку функционал (65) является действительным. В самом деле, в силу (40) и (34) находим

$$\Psi\,[v(t),\ h(t)] = C_0\,\mathrm{Tr}\left\{\exp\left[-\beta\widehat{\mathscr{H}}_0(a) + \int v(t)\,\widehat{J}(t)\,dt\right]\right\}.$$

Действительность следа вытекает из эрмитовости стоящих в экспоненте операторов.

Поскольку выражения (66) и (70) равны в силу (64), имеем

$$\Psi\,[v(t) - \beta h(t),\ h(t)] = \Psi\,[-\varepsilon v(-t),\ \varepsilon h(-t)]. \tag{26.71}$$

Здесь можно перейти к пределу $a \to -\infty$, $b \to \infty$. Это равенство можно назвать квазиклассическим производящим равенством, поскольку по своей форме оно совпадает с неквантовым равенством (16). Функционал (65) есть квазиклассический характеристический функционал. Если разложение неквантового функционала (6) по формуле

$$\Theta [v(t),\ h(t)] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \langle J_1 \ldots J_n \rangle_{h(\tau)} v_1 \ldots v_n$$

дает моменты $\langle J_1 \ldots J_n \rangle_{h(\tau)}$, то аналогичное разложение

$$\Psi [v(t),\ h(t)] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} m^{\text{к. к}}_{1 \ldots n} [h(t)]\, v_1 \ldots v_n \tag{26.72}$$

определяет функции, которые можно назвать квазиклассическими моментами. Существенно, что производные по силам $h(t)$ от этих функций, а также от связанных с ними обычным образом квазиклассических корреляторов удовлетворяют в силу (71) обычным неквантовым соотношениям, которые можно получить из (16).

11. Производные от квазиклассических моментов и корреляторов. Используя (63), равенство (65) можно записать в виде

$$\Psi [v(t),\ h(t)] = \langle \exp [\beta \mathscr{H}_0 (a)] \exp [-\beta \mathscr{H}_0 (a) + F[h]] \rangle_0. \tag{26.73}$$

Здесь мы учли, что индекс $h(\tau)$ в (65) указывает, как совершается эволюция гейзенберговских операторов, среднее же вычисляется с равновесной матрицей плотности (34) и является равновесным. Поэтому h мы отнесли к оператору F. Принимая во внимание формулу

$$\exp (\beta \mathscr{H}_0) \exp (-\beta \mathscr{H}_0 + F[h]) = \\ = \overleftarrow{\exp} \left\{ kT \int_0^{\beta} d\lambda \, [\exp (\lambda \mathscr{H}_0) F[h] \exp (-\lambda \mathscr{H}_0)]_{\lambda} \right\},$$

которая аналогична (38), равенство (73) приведем к форме

$$\Psi [v(t),\ h(t)] = \left\langle \overleftarrow{\exp} \left\{ kT \int_0^{\beta} d\lambda \, [\exp (\lambda \mathscr{H}_0) F[h] \exp (-\lambda \mathscr{H}_0)]_{\lambda} \right\} \right\rangle_0. \tag{26.74}$$

Разложим входящую сюда экспоненту в ряд Тейлора, а степени

$$\left\{ \int_0^{\beta} d\lambda \, [\exp (\lambda \mathscr{H}_0) F[h] \exp (-\lambda \mathscr{H}_0)]_{\lambda} \right\}^n,$$

где операторы упорядочены в соответствии с величиной λ (чем больше λ, тем левее стоит помеченный индексом λ оператор), представим по аналогии с (25.39) в виде

$$P_{1 \ldots n} \int_0^{\beta} d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \ldots \int_0^{\lambda_{n-1}} d\lambda_n \, \langle [\exp (\lambda_1 \mathscr{H}_0) F[h] \exp (-\lambda_1 \mathscr{H}_0)] \times \ldots \\ \ldots \times [\exp (\lambda_n \mathscr{H}_0) F[h] \exp (-\lambda_n \mathscr{H}_0)] \rangle_0.$$

Подставляя сюда (63) и производя суммирование подобных выражений в соответствии с разложением экспоненты, вместо (74) будем иметь

$$\Psi[v(t),\ h(t)] = \sum_{n=0}^{\infty} (kT)^n (n!)^{-1} v_1 \dots v_n \times$$

$$\times P_{1\dots n} \int_0^{\beta} d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \dots \int_0^{\lambda_{n-1}} d\lambda_n \langle [\exp(\lambda_1 \mathscr{H}_0) J_1[h] \exp(-\lambda_1 \mathscr{H}_0)] \times \dots$$

$$\dots \times [\exp(\lambda_n \mathscr{H}_0) J_n[h] \exp(-\lambda_n \mathscr{H}_0)] \rangle_0.$$

Сравнивая это разложение с (72), находим квазиклассические моменты

$$m_{1\dots n}^{\text{к. к}}[h(t)] = (kT)^n P_{1\dots n} \int_0^{\beta} d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \times \dots$$

$$\dots \times \int_0^{\lambda_{n-1}} d\lambda_n \langle [\exp(\lambda_1 \mathscr{H}_0) J_1[h] \exp(-\lambda_1 \mathscr{H}_0)] \times \dots$$

$$\dots \times [\exp(\lambda_n \mathscr{H}_0) J_n[h] \exp(-\lambda_n \mathscr{H}_0)] \rangle_0. \qquad (26.75)$$

При выводе (75) использована симметрия выражения, стоящего в правой части этого равенства, по индексам 1, 2, ..., n. Используя тождество (П8.7), число членов в правой части (75) можно уменьшить, а именно, вместо (75) будем иметь равенство

$$m_{1\dots n}^{\text{к. к}}[h(t)] = (kT)^{n-1} P_{1\dots(n-1)} \int_0^{\beta} d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \times \dots$$

$$\dots \times \int_0^{\lambda_{n-2}} d\lambda_{n-1} \langle [\exp(\lambda_1 \mathscr{H}_0) J_1[h] \exp(-\lambda_1 \mathscr{H}_0)] \times \dots$$

$$\dots \times [\exp(\lambda_{n-1} \mathscr{H}_0) J_{n-1}[h] \exp(-\lambda_{n-1} \mathscr{H}_0)] J_n[h] \rangle_0. \qquad (26.76)$$

Кроме (65), можно рассмотреть аналогичный квазиклассический характеристический функционал

$$\Psi_B[u(t),\ h(t)] = \sum_{n=0}^{\infty} \left\langle \exp(\beta \mathscr{H}_0) \exp\left[-\beta \mathscr{H}_0 + \int_{-\infty}^{\infty} u(t) B(t)\right] \right\rangle_{h(\tau)}, \qquad (26.77)$$

где вместо потоков J поставлены внутренние параметры B и пределы интегрирования взяты бесконечными.

По формуле

$$\Psi_B[u(t),\ h(t)] = \sum_{n=0}^{\infty} (n!)^{-1} M_{1\dots n}^{\text{к. к}}[h(t)] u_1 \dots u_n, \qquad (26.78)$$

аналогичной (72), он определяет квазиклассические моменты параметров B.

Пользуясь равенством

$$\int_{-\infty}^{\infty} v(t)\,\dot B(t)\,dt = \int_{-\infty}^{\infty} v(t)\,dB(t) = -\int_{-\infty}^{\infty} B(t)\,\dot v(t)\,dt,$$

нетрудно вывести формулу связи двух функционалов:

$$\Psi[v(t),\ h(t)] = \Psi_B[-\dot v(t),\ h(t)].$$

Из нее, а также с помощью (72) и (78) получаем формулы связи квазиклассических моментов

$$M_{1\dots n}^{к.\,к}[h(t)] = (\partial/\partial t_1)^{-1}\dots(\partial/\partial t_n)^{-1}\, m_{1\dots n}^{к.\,к}[h(t)].$$

Они имеют тот же вид, что и в случае обычных моментов. Применяя эти формулы к (76), получаем аналогичную формулу для параметров B:

$$M_{1\dots n}^{к.\,к}[h(t)] = (kT)^{n-1} P_{1\dots(n-1)} \int_0^{\beta} d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \dots \int_0^{\lambda_{n-2}} d\lambda_{n-1} \times$$
$$\times \langle [\exp(\lambda_1\mathcal{H}_0)\, B_1[h] \exp(-\lambda_1\mathcal{H}_0)] \times \dots$$
$$\dots \times [\exp(\lambda_{n-1}\mathcal{H}_0)\, B_{n-1}[h] \exp(-\lambda_{n-1}\mathcal{H}_0)]\, B_n[h]\rangle_0. \qquad (26.79)$$

Если здесь положить $h(t) \equiv 0$, то при учете (25.30) получим приведенную ранее формулу (25.43). Далее, если обе части равенства (79) продифференцировать по h_{n+1}, после чего положить $h(t) \equiv 0$, то при учете (16.37) найдем формулу

$$[\delta M_{1\dots n}^{к.\,к}/\delta h_{n+1}]_{h=0} = (k_Б T)^{n-1} (i/\hbar)\, P_{1\dots(n-1)} \times$$
$$\times \left\{ \sum_{k=1}^{n} \Phi(p_1,\ \dots,\ p_{k-1},\ p_k + p_{n+1},\ p_{k+1},\ \dots,\ p_{n-1}) \times \right.$$
$$\left. \times \langle B_1 \dots B_{k-1} [B_k,\ B_{n+1}]\, B_{k+1} \dots B_n \rangle_0\, \eta(t_k - t_{n+1}) \right\}.$$

Здесь, как и в (25.43), операторы B есть операторы гейзенберговского представления, эволюционирующие с невозмущенным гамильтонианом $\mathcal{H}_0$. Аналогичным образом из (79) можно найти и более высокие производные по внешним силам в нулевой точке.

Если в (79) положить $n = 1$, то получим величину $M_1^{к.\,к}[h]$, которая совпадает с обычным средним $A_\alpha[t,\ h]$, стоящим в левой части равенства (16.2). Производные от него по силам в нулевой точке совпадают с адмитансами (16.3). Далее, полагая в (79) $n = 2$, получим второй квазиклассический момент $M_{12}^{к.\,к}[h]$. Пользуясь им, можно образовать квазиклассический двойной коррелятор

$$K_{12}^{к.\,к}[h] = M_{12}^{к.\,к}[h] - M_1^{к.\,к}[h]\, M_2^{к.\,к}[h] =$$
$$= M_2^{к.\,к}[h] - (G_1 h_1 + {}^1/_2 G_{1,\,34} h_3 h_4 + \dots)(G_2 h_2 + {}^1/_2 G_{2,\,56} h_5 h_6 + \cdots) \qquad (26.80)$$

Через моменты (79) можно выразить также квазиклассические корреляторы с большим числом индексов.

По аналогии с обозначениями, принятыми в §§ 17, 18, согласно которым справедливо разложение

$$\langle B_1[h],\ \ldots,\ B_m[h]\rangle_0 = G_{1\ldots m} + G_{1\ldots m,\,(m+1)}h_{m+1} + {}^1/_2 G_{1\ldots m,\,(m+1)\,(m+2)}h_{m+1}h_{m+2} + \ldots,$$

введем следующие обозначения для производных от квазиклассических корреляторов:

$$K^{\text{к.\,к}}_{1\ldots m}[h] = G^{\text{к.\,к}}_{1\ldots m} + G^{\text{к.\,к}}_{1\ldots m,\,(m+1)}h_{m+1} + {}^1/_2 G^{\text{к.\,к}}_{1\ldots m,\,(m+1)\,(m+2)}h_{m+1}h_{m+2} + \cdots$$

Вследствие производящего равенства (71) входящие сюда функции $G^{\text{к.\,к}}_{\ldots}$ должны быть связаны с адмитансами $G^{\text{к.\,к}}_{1,\,2\ldots m} = G_{1,\,2\ldots m}$ и между собой такими же соотношениями, какими связаны между собой функции $G\ldots$ (включая адмитанс) в неквантовом случае.

Из (80) при учете (79) и (16.37) нетрудно получить равенства

$$G^{\text{к.\,к}}_{12} = kT\Phi(p_1)\langle B_1,\ B_2\rangle_0,$$

$$G^{\text{к.\,к}}_{12,\,3} = (i/\hbar)(kT)[\Phi(p_1+p_3)\langle[B_1,\ B_3]B_2\rangle_0\,\eta(t_{13}) + \Phi(p_1)\langle B_1[B_2,\ B_3]\rangle_0\,\eta(t_{23})],$$

$$G^{\text{к.\,к}}_{12,\,34} = (i/\hbar)^2\,kTP_{34}\{\Phi(p_1+p_3+p_4)\langle[[B_1,\ B_3],\ B_4]B_2\rangle_0\,\eta_{134} + \Phi(p_1+p_3)\langle[B_1,\ B_3][B_2,\ B_4]\rangle_0\,\eta_{13}\eta_{24} + \Phi(p_1)\langle B_1[[B_2,\ B_3],\ B_4]\rangle_0\,\eta_{234}\} - P_{34}G_{1,\,3}G_{2,\,4}.$$

Выражая в этих равенствах, а также в равенстве

$$G^{\text{к.\,к}}_{123} = (kT)^2[\Phi(p_1,\ p_2)\langle B_1,\ B_2,\ B_3\rangle_0 + \Phi(p_2,\ p_3)\langle B_2,\ B_1,\ B_3\rangle_0]$$

средние значения через функции (16.43) при учете формул из п. 16.6, а также используя (25.40), можно убедиться, что функции $G^{\text{к.\,к}}_{12}$, $G^{\text{к.\,к}}_{123}$, $G^{\text{к.\,к}}_{12,\,3}$, $G^{\text{к.\,к}}_{12,\,34}$ выражаются через V_{12}, V_{123}, V_{1234} точно так же, как G_{12}, G_{123}, $G_{12,\,3}$, $G_{12,\,34}$ выражаются через $V\ldots$ в неквантовом случае. То же самое относится и к другим функциям $G^{\text{к.\,к}}_{\ldots}$.

12. Квантовые марковские процессы. Вопрос об обобщении понятия марковского процесса на квантовый случай является сложным вследствие того, что обычное определение марковского процесса дается при помощи условных вероятностей, а в квановой области понятие условной вероятности теряет однозначный смысл ввиду возможности различным образом упорядочить операторы. Имеется несколько способов ввести понятие квантового марковского процесса. Из них мы укажем два. Разумеется, хотелось бы иметь такое определение, чтобы все физически определяемые неквантовые марковские процессы были квантовыми марковскими процессами в квантовой области. Однако уверенности в этом в настоящее время нет.

Определение 1. Назовем процесс $\{B_\alpha(t)\}$ равновесным квантовым марковским процессом, соответствующим температуре T, если квазиклассический характеристический функционал (77), где $\beta = 1/kT$, а $\mathscr{H}_0$ — полный гамильтониан (включая термостат), совпадает с характеристическим функционалом некоторого неквантового марковского процесса.

Это определение означает, что все равновесные квазиклассические моменты

$$\left\langle B_{\alpha_1}(t_1)\ldots B_{\alpha_n}(t_n)\right\rangle^{\text{к. к}} = \\ = (kT)^{n-1} P_{1\ldots(n-1)} \left(\Phi_{1\ldots(n-1)} \left\langle B_{\alpha_1}(t_1)\ldots B_{\alpha_n}(t_n)\right\rangle\right) \quad (26.81)$$

совпадают с моментами обычного марковского процесса. Из определения следует, что единовременное распределение вероятностей $w(B)$, определяемое единовременными квазиклассическими моментами $\left\langle B_{\alpha_1}(t)\ldots B_{\alpha_n}(t)\right\rangle^{\text{к. к}}$, $n = 1, 2, \ldots$, удовлетворяет кинетическому уравнению $\dot{w} = Mw$.

С рассматриваемым вопросом связано понятие квантовых уравнений Ланжевена.

Определение 2. Справедливые при любом t уравнения

$$\dot{B}_\alpha(t) = \chi_\alpha(B(t)) + \psi_{\alpha\beta}(B(t))\,\xi_\beta(t) \quad (26.82)$$

называются квантовыми уравнениями Ланжевена, если корреляторы и коммутаторы процессов $\{\xi_\beta(t)\}$ известны и если $\xi_\beta(t)$ таковы, что единовременные коммутаторы $[B_\alpha(t), B_\beta(t)]$ имеют обычный вид и не меняются со временем.

Под χ_α, $\psi_{\alpha\beta}$ в (82) понимаются операторные выражения, т. е. должен указываться также порядок действия операторов $B_1, \ldots, B_r$. Очевидно, что уравнения Ланжевена полностью определяют квантовый процесс. Начальные условия несущественны, поскольку предполагается, что начальный момент времени унесен в бесконечность: $t_0 = -\infty$, а функции $\chi_\alpha(B)$ предполагаются такими, чтобы в системе была диссипация.

Частным случаем квантовых уравнений Ланжевена служат уравнения

$$\dot{q} = (i/\hbar)[\mathscr{H}, q], \quad \dot{p} = (i/\hbar)[\mathscr{H}, p] - b(i/\hbar)[\mathscr{H}, q] + c\xi(t), \quad (26.83)$$

описывающие простую динамическую систему с трением. В связи с последним уравнением сформулируем легко доказываемую теорему:

Теорема 1. Пусть выполнены следующие условия: 1) процесс $\xi(t)$ гауссов, имеет нулевое среднее значение и момент

$$\langle\xi(t_1)\,\xi(t_2)\rangle = kT\Theta_T^{+}(d/dt_1)\,\delta(t_{12}), \quad (26.84)$$

2) $c = (2b)^{1/2}$, 3) гамильтониан $\mathscr{H}$ квадратичен: $\mathscr{H} = {}^1/_2\,(m^{-1}p^2 + \varkappa q^2)$. Тогда определяемый уравнением (83) процесс $\{q(t), p(t)\}$ является равновесным квантовым марковским процессом, соответствующим температуре T.

Доказательство. В силу условия 3) уравнения (83) дают

$$[m(d/dt)^2 + b\ \ d/dt + \varkappa]\,q = c\xi \quad (p = m\dot{q}).$$

Решая это уравнение методом преобразования Фурье и учитывая (84), находим

$$\langle q(\omega_1)\,q(\omega_2)\rangle = [(m\omega_1^2 - \varkappa)^2 + b^2\omega_1^2]^{-1}\,c^2kT\Theta_T^{+}(i\omega_1)\,\delta(\omega_1 + \omega_2). \quad (26.85)$$

Нетрудно получить также

$$\langle p(\omega_1)\, q(\omega_2)\rangle = mi\omega_1 \left[(m\omega_1^2 - \varkappa)^2 + b^2\omega_1^2\right]^{-1} c^2 kT \Theta_1^{+}(i\omega_1)\, \delta(\omega_1 + \omega_2) \tag{26.86}$$

и аналогично для $\langle p(\omega_1)\, p(\omega_2)\rangle$. Согласно (81) переход к квазиклассическим моментам при $n = 2$ сводится к умножению на $kT\Phi_1$ или, в силу равенства $\Phi_1 = \beta/\Theta_1^{+}$ (см. (25.40)), — к делению на Θ_1^{+}. После деления из (85) будем иметь

$$\langle q(\omega_1)\, q(\omega_2)\rangle^{\text{к. к}} = \left[(m\omega_1^2 - \varkappa)^2 + b^2\omega_1^2\right]^{-1} c^2 kT\, \delta(\omega_1 + \omega_2)$$

и аналогично для других моментов. Но последние моменты совпадают с моментами неквантового марковского процесса, кинетическое уравнение которого имеет вид

$$\dot{w} = -(p/m)\, \partial w/\partial q + \partial\left[(bp/m + \varkappa q)\, w\right]/\partial p + {}^1/_2 c^2 kT \partial^2 w/\partial p^2.$$

Можно показать, что в гауссовом случае квазиклассический характеристический функционал полностью определяется двукратными квазиклассическими моментами подобно тому, как симметризационный характеристический функционал определяется двукратными симметризационными моментами. Поэтому моменты большей кратности можно не рассматривать. Итак, условие, о котором говорилось в определении 1, выполнено. Остается проверить еще правильность коммутатора, о чем говорилось в определении 2. Применяя формулу (16.52), т. е. формулу $\langle [D(t), Q]\rangle = \{\Gamma^{+}(d/dt)\}^{-1} \times \times \langle D(t)\, Q\rangle$, из (86) будем иметь

$$\langle [p(\omega_1),\ q(\omega_2)]\rangle = mi\omega_1 \left[(m\omega_1^2 - \varkappa)^2 + b^2\omega_1^2\right]^{-1} c^2 i\hbar\, (i\omega_1)\, \delta(\omega_1 + \omega_2)$$

$(\Theta^{+}(p)/\Gamma^{+}(p) = i\beta\hbar p)$. Отсюда по аналогии с известной формулой

$$\langle q^2(t)\rangle = \frac{1}{2\pi} \int\limits_{-\infty}^{\infty} S_q(\omega)\, d\omega$$

будем иметь

$$\frac{i}{\hbar} \langle [p(t),\ q(t)]\rangle = \frac{mc^2}{2\pi} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega^2\, d\omega}{(m\omega^2 - \varkappa)^2 + b^2\omega^2} = \frac{c^2}{2b}.$$

Следовательно, необходимым и достаточным условием обычных коммутационных соотношений является условие 2). Доказательство закончено. Можно доказать также, что обычные коммутационные соотношения справедливы и сохраняются во времени не только в среднем. Для доказательства справедливости и сохранения обычных коммутационных соотношений не только в среднем нужно потребовать соответствующего вида коммутатора для $\xi(t)$.

Теорема 2. Если вблизи термодинамического равновесия, соответствующего температуре T, внутренние параметры удовлетворяют феноменологическому уравнению линейной релаксации

$$\dot{A}_\alpha = -d_{\alpha\beta} A_\beta \tag{26.87}$$

($A_\alpha = \langle B_\alpha \rangle$), то процесс $\{B_\alpha(t)\}$ является стационарным марковским квантовым процессом, соответствующим температуре T.

Для доказательства рассмотрим соответствующие уравнению (87) уравнения Ланжевена

$$\dot{B}_\alpha = -d_{\alpha\beta} B_\beta + \xi_\alpha(t).$$

Коррелятор входящих сюда случайных воздействий определяется квантовым линейным ФДС первого рода (19.20). Положив в (19.16) $h(t) = 0$, видим, что матрица $\Phi_{1,\,2}$, входящая в (19.20), связана с матрицей $d_{\alpha\beta}$, входящей в (87), соотношением $\Phi_{\alpha,\gamma}(t_1, t_2)\, u_{\gamma\beta} = d_{\alpha\beta}\delta(t_1 - t_2)$, где $u_{\alpha,\gamma} = \partial^2 F(B)/\partial B_\alpha\, \partial B_\gamma$. Но согласно (25.41а) $\partial^2 F(a)/\partial a_\alpha \partial a_\gamma = -\beta \langle B_\alpha B_\gamma \rangle^{\text{к. к}}$. Учитывая, что $\| u_{\alpha\gamma} \| = \| -\partial^2 F(a)/\partial a_\alpha \partial a_\gamma \|^{-1}$, имеем поэтому $\Phi_{\alpha,\gamma}(t_1, t_2) = \beta\, d_{\alpha\delta} \langle B_\delta(t)\, B_\gamma(t) \rangle^{\text{к. к}}\, \delta(t_1 - t_2)$. Теперь по формуле (19.20) получаем

$$\langle \xi_\alpha(t_1)\, \xi_\beta(t_2) \rangle = \Theta_1^+(\partial/\partial t_1)\, [d_{\alpha\gamma} \langle B_\gamma B_\beta \rangle^{\text{к. к}} + \langle B_\alpha B_\gamma \rangle\, d_{\beta\gamma}]\, \delta(t_1 - t_2).$$

При переходе к квазиклассическим моментам оператор $\Theta_1^+(\partial/\partial t_1)$ опускается и флуктуационные воздействия становятся дельта-коррелированными, а соответствующий квазиклассический момент $\langle B_\alpha(t_1)\, B_\beta(t_2) \rangle^{\text{к. к}}$ — обычным для марковской линейной релаксации:

$$\| \langle B_\alpha(t_1)\, B_\beta(t_2) \rangle^{\text{к. к}} \| = \exp[-\widehat{D}(t_1 - t_2)] \| \langle B_\alpha(t_2)\, B_\beta(t_2) \rangle^{\text{к. к}} \|, \quad t_1 \geqslant t_2 \tag{26.88}$$

($\widehat{D} = \| d_{\alpha\beta} \|$). Линейный марковский процесс является гауссовым. Поэтому квазиклассический характеристический функционал полностью определяется двойным квазиклассическим моментом и более высокие моменты можно не рассматривать.

Вышеизложенные теоремы относятся к линейному приближению. Интересен вопрос о возможности нелинейных обобщений, например вопрос, можно ли в теореме 1 избавиться от ограничения 3). Хотелось бы также, чтобы было справедливо такое утверждение: процесс, описываемый уравнением Ланжевена (82), является марковским, если $\xi_\beta(t)$ — квантовые гауссовы белые шумы, т. е. если

$$\langle \xi_\beta(t)\, \xi_\gamma(t') \rangle = \Theta_T^+(\partial/\partial t)\, \delta(t - t')\, \delta_{\beta\gamma}, \quad \langle \xi_\beta \rangle = 0.$$

Вопрос о нелинейных обобщениях не исследовался.

Определение 3. Назовем квантовый процесс $\{B_1(t), \ldots, B_r(t)\}$ специфическим квантовым процессом, если в шредингеровском представлении производная $\dot{\rho}$ линейно выражается через ρ:

$$\dot{\rho}(t) = \widehat{M}\rho(t). \tag{26.89}$$

Здесь ρ — матрица плотности, действующая в том же пространстве, что и операторы $B_1, \ldots, B_r$, и способная быть выраженной через них (при этом набор операторов должен быть достаточно полным, например, содержать обязательно пары сопряженных координат и импульсов).

Оператор $\hat{M}$ в (89), разумеется, должен удовлетворять определенным необходимым требованиям: сохранение нормировки, сохранение эрмитовости и др.

Поскольку среднее определяется обычным образом: $\langle F\rangle = \mathrm{Tr}\,(F\rho\,(t))$, зависимость от времени можно перенести на F, так что $\mathrm{Tr}\,(F\rho\,(t)) = \mathrm{Tr}\,(F\,(t)\,\rho)$, т. е. перейти к представлению Гейзенберга. Тогда из равенства

$$\mathrm{Tr}\,(F\dot{\rho}\,(t)) = \mathrm{Tr}\,(F\hat{M}\rho) = \mathrm{Tr}\,(\dot{F}\,(t)\,\rho)$$

получим уравнение

$$\dot{F}\,(t) = F\,(t)\,\hat{M} = \hat{M}^{\text{т}}F\,(t), \tag{26.90}$$

сопряженное уравнению (89). В отличие от обычного случая свойство дистрибутивности

$$\exp\,(M^{\text{т}}\tau)\,(FG) = [\exp\,(M^{\text{т}}\tau)\,F]\;[\exp\,(M^{\text{т}}\tau)\,G]$$

для нетривиального марковского процесса не выполняется.

Для специфического квантового марковского процесса доказана (см., например, [10]) квантовая теорема регрессии. Эта теорема утверждает, что из уравнений

$$\dot{A}_\alpha = -d_{\alpha\gamma}\,(t)\,A_\gamma \quad (A_\alpha = \langle B_\alpha\rangle) \tag{26.91}$$

вытекает равенство

$$\partial\,\langle B_\alpha\,(t_1)\,B_\beta\,(t_2)\rangle/\partial t_1 = d_{\alpha\gamma}\,(t_1)\,\langle B_\gamma\,(t_1)\,B_\beta\,(t_2)\rangle, \quad t_2 > t_1. \tag{26.92}$$

При $d_{\alpha\beta}$, не зависящих от t, уравнение (91) совпадает с (87), а уравнения (92) имеют решение

$$\|\langle B_\alpha\,(t_1)\,B_\beta\,(t_2)\rangle\| = \exp\,[-\hat{D}\,(t_1 - t_2)]\,\|\langle B_\alpha\,(t_2)\,B_\beta\,(t_2)\rangle\|, \quad t_1 \geqslant t_2.$$

Если, кроме этого равенства, учесть еще аналогичное равенство при замене $t_1 \rightleftarrows t_2$, получим

$$\|\langle B_\alpha\,(t_1)\,B_\beta\,(t_2)\rangle\| = \exp\,(-\hat{D}\,t_{12}\eta_{12})\,\|\,\langle B_\alpha\,(t)\,B_\beta\,(t)\rangle\,\|\exp\,(-\hat{D}^{\text{т}}t_{21}\eta_{21}). \tag{26.93}$$

Сравним (93) с равенством (88), приведенным к аналогичной форме. Поскольку $\langle B_1B_2\rangle^{\text{к}\cdot\text{к}} = [\Theta_1^+]^{-1}\langle B_1B_2\rangle$, будем иметь

$$[\exp\,(-\hat{D}\,t_{12}\eta_{12})]_{\alpha\gamma}\,\langle B_\gamma\,(t)\,B_\beta\,(t)\rangle^{\text{к}\cdot\text{к}}\,[\exp\,(-\hat{D}^{\text{т}}t_{21}\eta_{12})]_{\beta\delta} =$$
$$= [\Theta_T^+\,(\partial/\partial t_1)]^{-1}\,[\exp\,(-\hat{D}\,t_{12}\eta_{12})]_{\alpha\gamma}\,\langle B_\gamma\,(t)\,B_\beta\,(t)\rangle\,[\exp\,(-\hat{D}^{\text{т}}t_{21}\eta_{21})]_{\beta\delta}.$$

Это равенство, выполнение которого необходимо для соответствующих некоторой температуре T равновесных процессов, весьма трудно объяснить при $\hbar \neq 0$, так как действие оператора $[\Theta_1^+]^{-1}$ должно изменить временные множители. Поэтому возникают сомнения по поводу применимости к термодинамике специфических квантовых марковских процессов.

В связи с данным вопросом полезно рассмотреть взятый из [10] (с. 395) пример специфического марковского процесса, когда уравнение (89) имеет вид

$$\dot{\rho} = -i\omega_0 [a^+a, \ \rho] + b(\overline{N}+1)(2a\rho a^+ - a^+a\rho - \rho a^+a) + \\ + b\overline{N}(2a^+\rho a - aa^+\rho - \rho aa^+),$$

где ω_0, b, $\overline{N}$ — постоянные, $a = (2\hbar)^{-1/2}(q+ip)$, $a^+ = (2\hbar)^{-1/2} \times \times (q-ip)$. В этом случае уравнение (90) таково:

$$\dot{F} = i\omega_0 [aa^+, \ F] + b(\overline{N}+1)\{[a^+, \ F]a - a^+[a, \ F]\} + \\ + b\overline{N}\{[a, \ F]a^+ - a[a^+, \ F]\}. \qquad (26.94)$$

Полагая здесь $F = a$ и используя обычное коммутационное соотношение $[a, \ a^+] = 1$, находим $\dot{a} = -(b + i\omega_0)\, a$ или, если произвести усреднение, $\langle \dot{a} \rangle = -(b+i\omega_0)\langle a \rangle$. Взяв комплексно-сопряженные величины, будем иметь $\langle \dot{a}^+ \rangle = -(b - i\omega_0)\langle a^+ \rangle$. Применяя квантовую теорему регрессии, по этим двум уравнениям находим стационарные корреляторы:

$$\langle a(t_1)\, a^+(t_2)\rangle = \langle a(t)\, a^+(t)\rangle \exp(-b\,|t_{12}| - i\omega_0 t_{12}) = \\ = \langle (a^+(t)\, a(t) + 1)\rangle \exp(-b\,|t_{12}| - i\omega_0 t_{12}), \qquad (26.95)$$

$$\langle a^+(t_2)\, a(t_1)\rangle = \langle a^+(t)\, a(t)\rangle \exp(-b\,|t_{12}| + i\omega_0 t_{21}).$$

Величину $\langle a^+(t)\ a(t)\rangle$ легко определить, подставив $F = aa^+$ в (94). Это дает уравнение

$$d\,(a^+a)/dt = -2b\,(a^+a - \overline{N}),$$

откуда после усреднения получаем стационарное значение $\langle a^+a\rangle = \overline{N}$. Подставляя его в (95), будем иметь

$$\langle a(t_1)\, a^+(t_2)\rangle = (\overline{N}+1)\exp(-b\,|t_{12}| - i\omega_0 t_{12}),$$

$$\langle [a(t_1), \ a^+(t_2)]\rangle = \exp(-b\,|t_{12}| - i\omega_0 t_{12}).$$

Применим к этим выражениям формулу (16.52) для некоторой пробной температуры $T = (k\beta)^{-1}$. Переходя к спектральной форме записи, получим равенство

$$2b\,[(\omega+\omega_0)^2 + b^2]^{-1} = [\exp(\beta\hbar\omega) - 1]\,(\overline{N}+1)\, 2b\,[(\omega+\omega_0)^2 + b^2]^{-1}. \qquad (26.96)$$

Рассмотрим, какие имеются возможности выполнения этого равенства. Сначала предположим, что $b \neq 0$. Тогда должно выполняться равенство

$$[\exp(\beta\hbar\omega) - 1]\,(\overline{N}+1) = 1. \qquad (26.97)$$

Последнее невозможно, даже если совершить предельный переход $\beta \to 0$, $\overline{N} \to \infty$ (в этом случае правая часть (97) равна $\hbar\omega \lim(\beta\overline{N})$, т. е. зависит от ω).

Остается случай $b = 0$. При этом (96) справедливо при всех ω, кроме точки $\omega = -\omega_0$. Можно показать, что $2b\ [(\omega+\omega_0)^2 + b^2]^{-1}$

при $b \to 0$ переходит в $2\pi\delta(\omega + \omega_0)$. Поэтому для повсеместного выполнения (96) необходимо равенство

$$\overline{N} + 1 = (e^{\beta\hbar\omega_0} - 1)^{-1}. \tag{26.98}$$

Но при $b = 0$, $\overline{N} < \infty$ равенство (94) становится тривиальным: $\dot{F} = i\omega_0 [a^+a, F]$. Чтобы нетривиальный член в (94) не исчез, должно быть $\overline{N} = \infty$, $b\overline{N} > 0$. Однако в силу (98) условие $\overline{N} = \infty$ означает $\exp(\beta\hbar\omega_0) = 1$, т. е. или $\omega_0 = 0$, или $T^{-1} = 0$, или оба эти параметра равны нулю. Итак, при $\hbar \neq 0$ и при нетривиальном (94) имеются две основные возможности: или $b = 0$, $\omega_0 = 0$, или $b = 0$, $T = \infty$. В любом из этих случаев $\overline{N} = \langle a^+a \rangle = \infty$, т. е. стационарное распределение не существует.

Из сказанного ясно, насколько трудно применять специфические квантовые марковские процессы для описания физических флуктуационно-диссипационных процессов.

ЗАМЕЧАНИЯ ПО ЛИТЕРАТУРЕ К ГЛАВЕ 6

Немарковские производящие равенства были выведены в работах [44] и [4], цитированных в тексте. Общие производящие равенства рассматривались также в [7]. Формулы (26.23), (26.52) были получены в [4].

Глава 7

НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ

§ 27. Открытые системы. Примеры открытых систем

1. Открытые системы и описывающие их уравнения. Открытой системой мы называем систему, к которой из внешней среды подводятся ненулевые потоки $J_1^{\text{ex}}, \ldots, J_k^{\text{ex}}$, имеющие произвольные знаки. Схематически открытая система изображена на рис. 27.1. На нем большой прямоугольник, разделенный на квадратики, обозначает открытую систему S_0, которая может иметь сложное строение. На рисунке показаны также подходящие или отходящие внешние потоки $J_1^{\text{ex}}, \ldots, J_k^{\text{ex}}$. Если уравнения, описывающие открытую систему, привести к уравнениям первого порядка, то получим систему уравнений

$$\dot{A}_\alpha = f_\alpha^{(1)}(A, J^{\text{ex}}), \qquad \alpha = 1, \ldots, r, \tag{27.1}$$

где A обозначает набор внутренних термодинамических параметров $A_1, \ldots, A_r$, а J^{ex} — набор указанных выше потоков. Потоки $J_1^{\text{ex}}, \ldots$ $\ldots, J_k^{\text{ex}}$ могут равняться производным по времени от части параметров A. Обозначая эти параметры через Q_β, будем иметь $J_\beta^{\text{ex}} = \dot{Q}_\beta$, $\beta = 1, \ldots, k$. Эти уравнения можно считать входящими в систему (1). Будем говорить, что система S_0 открыта по параметрам $Q_1, \ldots, Q_k$ и закрыта по прочим параметрам, входящим в набор $A_1, \ldots, A_k$.

Если в (1) все внешние потоки положить равными нулю, то получим закрытую систему, описываемую уравнениями

$$\dot{A}_\gamma = f_\gamma^{(1)}(A, 0), \qquad \gamma = 1, \ldots, l \leqslant r. \tag{27.2}$$

Открытая система может быть полностью открытой, т. е. открытой по всем переменным. Тогда $l = 0$ и уравнения (2) отсутствуют.

2. Включение открытой системы в закрытую. Предположим, что количества $\Delta Q_\beta = \int\limits_t^{t+\Delta t} J_\beta^{\text{ex}}\, dt'$, $\beta = 1, \ldots, k$, поступают в открытую систему S_0 из некоторых запасающих систем или «резервуаров» $P_1, \ldots, P_k$ или, наоборот, из S_0 поступают в «резервуары» (рис. 27.2). Большую систему

$$S_б = S_0 + \sum_{\beta=1}^{k} P_\beta$$

(т. е. открытую систему плюс резервуары) можно уже считать закрытой. Свободная энергия $F_б$ большой системы складывается из свободной энергии открытой системы и свободной энергии резервуаров:

$$F_б = F_0 + \sum_{\beta=1}^{k} F_\beta. \tag{27.3}$$

То же самое относится и к энтропии. В качестве внутренних параметров A берем параметры $A_1, \ldots, A_l, Q_1, \ldots, Q_k$ (т. е. $r = l + k$).

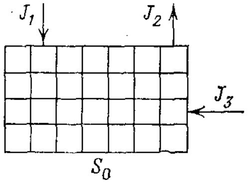

Рис. 27.1

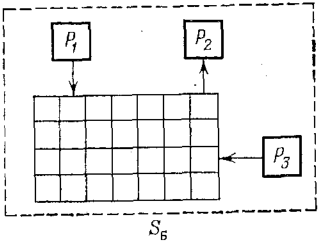

Рис. 27.2

Учитывая (3), определяем термодинамические силы $x_\alpha = \partial F_б/\partial A_\alpha$, сопряженные с указанными внутренними параметрами:

$$x_\gamma = \partial F_0/\partial A_\gamma \text{ при } \gamma \leqslant l;$$
$$x_{l+\beta} = \partial F_0/\partial Q_\beta + \partial F_\beta/\partial Q_\beta \text{ при } \beta = 1, \ldots, k \tag{27.4}$$

(предполагается, что F_β не зависит от Q_γ при $\gamma \neq \beta$). Обозначим через Q'_β запас количества Q_β, находящийся в резервуаре P_β. Увеличение количества Q_β в системе S_0 сопровождается уменьшением этого количества в резервуаре. Поэтому

$$dQ_\beta = -dQ'_\beta. \tag{27.5}$$

Производная

$$\partial F_\beta/\partial Q'_\beta = h_\beta \tag{27.6}$$

имеет смысл термодинамической силы, сопряженной с Q'_β. Учитывая (5) и (6), второе равенство (4) можно записать в виде

$$x_{l+\beta} = \partial F_0/\partial Q_\beta - \partial F_\beta/\partial Q'_\beta = \partial F_0/\partial Q_\beta - h_\beta. \tag{27.7}$$

Теперь для большой закрытой системы можно записать уравнения в приведенной форме (11.5). Они имеют вид

$$\dot{A}_\alpha = \varkappa_\alpha(\partial F_0/\partial A_\gamma, \ \partial F_0/\partial Q_\beta - h), \qquad \alpha = 1, \ldots, r. \tag{27.8}$$

Принимая во внимание, что F_0, а следовательно, и производные $\partial F_0/\partial A_\gamma$, $\partial F_0/\partial Q_\beta$ являются функциями от $A = (A_1, \ldots, A_l, Q_1, \ldots, Q_k)$, уравнения (8) можно записать в форме

$$\dot{A}_\alpha = f_\alpha^{(2)}(A, h). \tag{27.9}$$

Входящие в (8) и (9) силы h являются внешними по отношению к открытой системе S_0. Часть уравнений системы (8), (9) в силу равенства $J_\beta^{\text{ex}} = \dot{Q}_\beta$ запишем так:

$$J_\beta^{\text{ex}} = \varkappa_{l+\beta}\,(\partial F_0/\partial A_\gamma,\ \partial F_0/\partial A_\beta - h_\beta).$$

Эти уравнения устанавливают связь между внешними потоками J^{ex} и внешними силами h. Используя эту связь, уравнения (1) можно перевести в (9) и наоборот.

Будем предполагать, что силы h (или потоки J), соответствующие исходной открытой системе, весьма медленно меняются во времени или являются постоянными. Это условие можно сформулировать так: постоянная времени их изменения должна быть много больше, чем постоянная времени изменения параметров A_γ, $\gamma \leqslant l$. Чтобы это было так, резервуары P_β должны быть весьма «вместительными», т. е. должны иметь весьма большие обобщенные емкости, которые определяются равенствами

$$C_\beta = \partial Q'_\beta/\partial h_\beta = (\partial^2 F_\beta\,(Q'_\beta)/\partial Q'^2_\beta)^{-1}. \qquad (27.10)$$

Строго говоря, открытая система получается предельным переходом $C_\beta \to \infty$, $\beta = 1, \ldots, k$. Если в исходной открытой системе поддерживаются постоянными или квазипостоянными внешние потоки J^{ex}, а не силы, то в резервуары P_β следует включить еще весьма большие сопротивления $R_\beta = h_\beta/J_\beta$ и сделать силы h достаточно большими.

Если свободная энергия F_0 не зависит от некоторых из параметров $Q_1, \ldots, Q_k$, то некоторые из входящих в правую часть (8) производных $\partial F_0/\partial A_\beta$ будут тождественно равны нулю. Тогда в открытой системе возможны стационарные неравновесные состояния, которые характеризуются постоянными потоками (т. е. некоторые из $J_1^{\text{ex}}, \ldots, J_k^{\text{ex}}$ при этом не равны нулю и постоянны). Такие неравновесные стационарные состояния представляют интересный объект исследования, так как они не имеют аналогов в равновесной теории. Пусть F_0 зависит только от $A_1, \ldots, A_{l'}$ $(l \leqslant l' < r)$ и пусть возможны стационарные значения $A_1^0, \ldots, A_{l'}^0$ указанных параметров. Полагая $\dot{A}_\gamma = 0$ в (1) или (9), находим уравнения

$$f_\gamma^{(1)}(A^0,\ J^{\text{ex}}) = 0 \ \text{или}\ f_\gamma^{(2)}(A^0,\ h) = 0, \quad \gamma = 1, \ldots, l', \qquad (27.11)$$

из которых определяются указанные стационарные значения A_γ^0, $\gamma = 1, \ldots, l'$, тех параметров, которые фиксируются в стационарном состоянии.

Отметим, что вместо формул (3), (4), (6)—(8), (10) можно брать соответствующие формулы модифицированного варианта, когда вместо свободной энергии рассматривается энтропия.

3. Методы расчета флуктуаций в открытых системах при условии относительно малой нелинейности. Если открытая система является линейной или относительно слабо нелинейной (иначе, не слишком далекой от равновесия), то для расчета статистических характеристик флуктуаций внутренних параметров, а также потоков можно применять методы, основанные на марковских или немарковских ФДС (§§ 11—13, 22, 23).

Возьмем, например, формулу (23.8), полученную при помощи немарковских ФДС, которая определяет производную от коррелятора $\langle J(\omega_1), J(\omega_2)\rangle$ по внешней силе. Зная эту производную, можно найти неравновесный коррелятор (23.10), состоящий из равновесной части и неравновесной части, обусловленной внешней силой. Но система является открытой, если на нее действует внешняя сила. Следовательно, указанные формулы (23.8), (23.10) позволяют рассчитать коррелятор потока (в данном случае электрического тока) в рассматриваемой открытой системе, изображенной на рис. 23.1. Если внешняя Э.Д.С. постоянна, то в системе устанавливается стационарное неравновесное состояние, которому соответствует коррелятор (23.12).

Другим примером может служить тело (скажем, броуновская частица), движущееся в среде, которая создает нелинейную силу трения (см. п. 23.4). Система становится открытой благодаря действию внешней силы f. Для данного примера было получено выражение (23.26), которое с точностью до двух диссипационно-неопределяемых постоянных определяет обусловленную внешней силой добавку к равновесному коррелятору скоростей. При помощи (23.26) можно найти также неравновесный коррелятор скоростей для неравновесного стационарного состояния, имеющего место при постоянной силе.

Для расчета флуктуаций в открытых системах без последействия можно применять и чисто марковские методы. Примеры этому будут даны ниже. При этом существенно, чтобы относительно слабой была диссипативная нелинейность. Недиссипативная нелинейность может быть сильной, она не препятствует определению характеристик флуктуационных воздействий, но, конечно, осложняет практическое вычисление корреляторов. Чтобы флуктуационные воздействия были статистически определены при произвольной диссипативной нелинейности и при произвольной степени неравновесности, нужно знать полный неравновесный потенциал. Его можно найти, в частности, задавшись флуктуационно-диссипационной моделью механизма рассматриваемого процесса.

4. О принципе минимального убывания свободной энергии или минимального производства энтропии. В равновесной термодинамике благодаря второму закону, т. е. закону убывания свободной энергии и возрастания энтропии, устойчивые состояния распознаются вполне определенным образом: в них свободная энергия имеет хотя бы локальный минимум, а энтропия — хотя бы локальный максимум. В теории открытых систем второй закон термодинамики уже не может помочь, так как в неравновесных стационарных состояниях свободная энергия не обязана иметь минимум, а энтропия — максимум. Естественно в теории открытых систем искать какую-либо другую функцию, которая помогла бы отличить устойчивые неравновесные стационарные состояния от других состояний. Одной из попыток решить эту задачу является формулировка принципа, указанного в заглавии этого пункта.

Рассмотрим уравнения

$$\dot{A}_\gamma = f_\gamma(A), \quad \gamma = 1, \ldots, l', \tag{27.12}$$

где $A = (A_1, \ldots, A_{l'})$, описывающие эволюцию параметров, стремящихся к стабильным значениям A_γ^0. В одних случаях эти уравнения получаются из (1) и фукция f дополнительно зависит от постоянных потоков J^{ex}, в других случаях они получаются из (9) и фукция f зависит от постоянных сил h. Для краткости эти переменные не выписаны. Стационарные значения $A_1^0, \ldots, A_{l'}^0$ параметров определяются уравнениями

$$f_\gamma(A_1^0, \ldots, A_{l'}^0) = 0, \qquad \gamma = 1, \ldots, l',$$

типа (11).

Вводя отклонения $\delta A_\gamma = A_\gamma - A_\gamma^0$ от стационарных значений, подставляя $A_\gamma = A_\gamma^0 + \delta A_\gamma$ в (12) и производя линеаризацию по δA, получаем уравнения

$$\delta \dot{A}_\gamma = -D_{\gamma\sigma}\delta A_\sigma, \qquad \gamma, \sigma = 1, \ldots, l', \tag{27.13}$$

где $D_{\gamma\sigma} = -\partial f_\gamma / \partial A_\sigma$ при $A = A^0$. Свободную энергию $F_0(A^0 + \delta A)$ можно представить в виде разложения по отклонениям δA:

$$F_0(A^0 + \delta A) = F_0(A^0) + \sum_{n=1}^{\infty} (n!)^{-1} u_{\gamma_1 \ldots \gamma_n} \delta A_{\gamma_1} \ldots \delta A_{\gamma_n}. \tag{27.14}$$

Вычитая отсюда линейные члены, получим функцию

$$F_0^{(2)}(A^0 + \delta A) = F_0(A^0 + \delta A) - u_\gamma \delta A_\gamma. \tag{27.15}$$

Введем силы

$$\delta x_\gamma = \partial F_0^{(2)}(A)/\partial A_\gamma = \partial F^{(2)}(A^0 + \delta A)/\partial(\delta A_\gamma), \tag{27.16}$$

термодинамически сопряженные с δA_γ. Нетрудно проверить, что δx_γ имеют смысл разностей $x_\gamma - x_\gamma^0$, т. е.

$$\delta x_\gamma = \partial F_0/\partial A_\gamma - (\partial F_0/\partial A_\gamma)^0.$$

Для этого следует в последнее равенство подставить $F_0 = F_0^{(2)} + u_\gamma \delta A_\gamma$ и учесть, что $\partial F_0/\partial A_\gamma = u_\gamma$ при $\delta A = 0$.

Вследствие (14), (15) силы (16) после отбрасывания нелинейных членов выражаются по формуле

$$\delta x_\gamma = u_{\gamma\sigma} \delta A_\sigma, \tag{27.17}$$

похожей на соответствующую формулу линейной теории закрытых систем. Используя (17), преобразуем линеаризованные уравнения (13) так, чтобы правая часть выражалась через силы:

$$\delta \dot{A}_\gamma = l_{\gamma,\varepsilon} \delta x_\varepsilon, \tag{27.18}$$

где $l_{\gamma,\varepsilon} = -D_{\gamma\sigma} u_{\sigma\varepsilon}^{-1}$. Теперь мы можем сформулировать две теоремы.

Теорема 1. Если выполняются соотношение взаимности

$$l_{\gamma,\varepsilon} = l_{\varepsilon,\gamma} \tag{27.19}$$

и условие

$$u_{\gamma\varepsilon} \equiv [\partial^2 F_0/\partial A_\gamma \partial A_\varepsilon]_{A=A^0} = \text{пол. оп.} \tag{27.20}$$

(т. е. эта матрица положительно определенная), то вблизи неравновесного стационарного состояния вторая производная от $F_0^{(2)}$ неотрицательна:

$$\ddot{F}_0^{(2)} \geqslant 0. \tag{27.21}$$

Доказательство. В силу (16), (18) имеем

$$\dot{F}_0^{(2)} = \delta x_\gamma \delta \dot{A}_\gamma = l_{\gamma,\varepsilon} \delta x_\gamma \delta x_\varepsilon. \tag{27.22}$$

Дифференцируя последнее выражение по времени при учете (19) и еще раз используя (18), находим

$$\ddot{F}_0^{(2)} = 2 l_{\gamma,\varepsilon} \delta x_\varepsilon (\partial x_\gamma/\partial A_\sigma) \delta \dot{A}_\sigma = 2 (\partial x_\gamma/\partial A_\sigma)(l_{\gamma,\varepsilon} \delta x_\varepsilon)(l_{\sigma,\rho} \delta x_\rho).$$

Но в силу (16) $\partial x_\gamma/\partial A_\sigma$ есть не что иное, как $u_{\gamma\sigma}$. Выражение же $u_{\gamma\sigma} c_\gamma c_\sigma$ неотрицательно в силу (20), что дает (21).

Приведенное доказательство совершенно аналогично доказательству соответствующей теоремы из § 14.

Из (21) вытекает, что в нестационарных состояниях, через которые проходит система в процессе релаксации, значение $\dot{F}_0^{(2)}$ меньше, чем в стационарном состоянии, а именно, неположительно (так как $\dot{F}_0^{(2)} = 0$ при $\delta A = 0$).

Теорема 2. Если выполнено условие неположительной определенности матрицы $l_{\gamma,\delta} + l_{\delta,\gamma}$, т. е. условие

$$-l_{\gamma,\delta} - l_{\delta,\gamma} = \text{неотр. оп.}, \tag{27.23}$$

то вблизи стационарного состояния

$$\dot{F}_0^{(2)} \leqslant 0. \tag{27.24}$$

Неравенство (24) с очевидностью следует из (22) и условия (23).

В модифицированном варианте вместо свободной энергии следует брать энтропию со знаком «минус». Равенства $-\dot{F}_0^{(2)} \geqslant 0$, $\dot{S}_0^{(2)} \geqslant 0$ вместе с равенствами $\dot{F}_0^{(2)} = 0$, $\dot{S}_0^{(2)} = 0$, соответствующими стационарному состоянию, выражают принцип минимальной убыли свободной энергии или минимального производства энтропии в стационарном состоянии.

Заметим, что неравенство (24) или соответствующее неравенство $\dot{S}_0^{(2)} \geqslant 0$ для энтропии $S_0^{(2)}$ не являются следствиями из второго закона термодинамики, так как этот закон говорит о поведении свободной энергии или энтропии в большой системе $S_б$, т. е. касается свободной энергии (3) (и аналогично для энтропии), а не свободной энергии $F_0^{(2)}$.

Возникает вопрос, существуют ли стационарные состояния систем, для которых условия приведенных теорем выполняются.

В дальнейшем (п. 7) будет приведен пример системы, для которой условия теоремы выполнены сколь угодно далеко от положения равновесия, т. е. в существенно нелинейной области. Сейчас же поучительно рассмотреть линейную область, где применимо линейное приближение относительно равновесного состояния. При этом стационарное неравновесное состояние должно быть весьма близко к равновесному.

Пусть отклонения от равновесия $A^p = 0$ удовлетворяют линейным уравнениям движения

$$\begin{aligned} \dot A_\gamma &= \sum_{\alpha=1}^{r} l_{\gamma,\alpha} x_\alpha, \qquad && \gamma = 1, \ldots, l', \\ \dot A_{l+\beta} &= \sum_{\alpha=1}^{r} l_{l+\beta,\alpha} x_\alpha, \qquad && \beta = 1, \ldots, r - l'. \end{aligned} \qquad (27.25)$$

Здесь, как обычно,

$$x_\alpha = \partial F / \partial A_\alpha, \qquad (27.26)$$

так что

$$\dot F = \sum_{\alpha=1}^{r} x_\alpha \dot A_\alpha = \sum_{\alpha,\,\mu=1}^{r} l_{\alpha,\mu} x_\alpha x_\mu = {}^1/_2 \sum_{\alpha,\,\mu=1}^{r} (l_{\alpha,\mu} + l_{\mu,\alpha}) x_\alpha x_\mu. \qquad (27.27)$$

Чтобы запись уравнений в форме (25) была возможна, полная матрица $u_{\alpha\mu}$, $0 \leqslant \alpha$, $\mu \leqslant r$, должна быть невырожденной.

Из данной закрытой системы получим открытую, положив $x_{l+\beta} = -h_\beta$, $\beta = 1, \ldots, r - l'$, где h_β — постоянные внешние силы. При этом вытекающие из (26) равенства $x_\alpha = u_{\alpha\mu} A_\mu$ нарушаются для значений $\alpha > l'$. Уравнения движения открытой системы, как следует из (25), теперь имеют вид

$$\dot A_\gamma = \sum_{\alpha=1}^{r} l_{\gamma,\alpha} x_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{l'} l_{\gamma,\alpha} x_\alpha - \sum_{\beta=1}^{r-l'} l_{\gamma,\,l'+\beta} h_\beta. \qquad (27.28)$$

Будем искать экстремум производной (27) по $x_1, \ldots, x_{l'}$ при условии $x_{l'+\beta} = -h_\beta$. Тогда получим уравнения $\partial \dot F / \partial x_\gamma = 0$, $\gamma \leqslant l'$, которые дают $\sum_{\alpha=1}^{r} l_{\gamma,\alpha} x_\alpha = 0$ или, в силу (28), $\dot A_\gamma = 0$, если выполняются соотношения Онзагера, т. е., в частности, если все параметры A_α, $\alpha \leqslant r$, имеют одинаковую четность по времени. Более того, в силу (10.10) матрица $l_{\alpha,\mu}$ тогда является неположительно определенной, так что указанный экстремум является максимумом. Следовательно, в рассматриваемом случае в неравновесной стационарной точке функция $\dot F$ имеет максимум, т. е. выполняется принцип минимальной убыли свободной энергии.

Для открытой системы свободная энергия, входящая в (26) и (27), есть свободная энергия (3) большой системы. При этом для выполнения равенств $x_{l'+\beta} = -h_\beta$ необходимо, как видно из (7), чтобы F_0 не зависела от $A_{l'+\beta}$, $\beta \geqslant 1$. Поэтому справедливо такое разложение:

$$F_0(A) = {}^1/_2 \sum_{\gamma,\,\sigma=1}^{l'} u_{\gamma\sigma} A_\gamma A_\sigma. \qquad (27.29)$$

Уравнение (28) при $\dot{A}_\gamma = 0$ определяет стационарные неравновесные значения A_γ^0, пропорциональные h. Для отклонений $\delta A_\gamma = A_\gamma - A_\gamma^0$ из (28) имеем уравнения

$$\delta \dot{A}_\gamma = \sum_{\sigma,\,\rho=1}^{l'} l_{\gamma,\,\sigma} u_{\sigma\rho} \delta A_\rho. \qquad (27.30)$$

Это и есть уравнения (13). Подставляя $A_\gamma = A_\gamma^0 + \delta A_\gamma$ в (29) и вычитая по формуле (15) линейные по δA члены, получим

$$F_0^{(2)}(A) = {}^1/_2 \sum_{\gamma,\,\sigma=1}^{l'} u_{\gamma\sigma} \delta A_\gamma \delta A_\sigma + F_0(A^0). \qquad (27.31)$$

Применяя формулу (16) к (31), нетрудно видеть, что в (17) входит подматрица $u_{\gamma\sigma}$, γ, $\sigma \leqslant l'$, прежней матрицы $u_{\alpha\mu}$, $0 \leqslant \alpha$, $\mu \leqslant r$, которая задавала преобразование $x_\alpha = u_{\alpha\mu} A_\mu$, вытекающее из (26). Благодаря этому (30) приводится к виду (18), причем матрица $l_{\gamma,\,\sigma}$ является подматрицей прежней матрицы $l_{\alpha,\,\mu}$, входящей в (25). Поэтому она, как и полная матрица, обладает свойствами симметрии и неположительной определенности, т. е. условия (19), (23) выполнены. Вследствие равновесности состояния $A^\rho = 0$ полная матрица $u_{\alpha\mu}$ неотрицательно определенная. Более того, она положительно определенная вследствие своей невырожденности, так что ее подматрица $u_{\gamma\sigma}$ является положительно определенной. Поэтому справедливо также условие (20), так что применимы теоремы 1, 2. Следовательно, в данном случае, наряду с неравенством $\dot{F}_{\text{б}} \leqslant (\dot{F}_{\text{б}})_{\text{ст}}$ будут выполняться неравенства (21) и (24). Заметим, однако, что если в (25) фиксировать не силы $x_{l'+\beta}$, а потоки $\dot{A}_{l'+\beta} = J_\beta^{\text{ex}}$, то, как показывает анализ, принцип минимальной убыли свободной энергии или производства энтропии не будет выполняться.

Минимальность производства энтропии в неравновесном стационарном состоянии в линейной (относительно равновесия) области при фиксации сил была подмечена Пригожиным [41, 42].

Функция $P(A) = \dot{F}_0^{(2)}(A)$ равна нулю при $A = A^0$. Если матрица $l_{\gamma,\,\delta} + l_{\delta,\,\gamma}$ не только удовлетворяет условию (23), но и невырожденна, то в дополнение к (24) будем иметь

$$P(A) < 0 \quad \text{при} \quad \delta A \neq 0,$$

как легко получить из (22). Это значит, что функция $P(A)$ имеет хотя бы локальный максимум в стационарной точке. Тогда в случае применимости теоремы 1 (при этом в силу (21) $P(A)$ не убывает) стационарная точка A^0 является устойчивой.

В приведенном рассуждении функция $P(A) = \dot{F}_0^{(2)}(A)$ играет роль функции Ляпунова. Функция Ляпунова — это функция, имеющая хотя бы локальный максимум или минимум в интересующей нас точке и монотонно меняющаяся со временем (не возрастающая в случае минимума и не убывающая в случае максимума). По этой функции можно судить об устойчивости движения.

Нужно отметить, однако, что в указанном случае устойчивость стационарной точки можно доказать и при помощи функции $F_0^{(2)}$ (A). В самом деле, при условии (20) эта функция имеет в точке A^0 локальный минимум. Поэтому устойчивость этой точки вытекает из неравенства (24).

Вообще говоря, быть уверенным в выполнении условий двух вышеприприведенных теорем, особенно вдали от положения равновесия, не приходится. В этом отсутствии универсальности состоит недостаток принципа минимальной убыли свободной энергии или минимального производства энтропии, его ограниченность. Существенным ограничением является также то, что он справедлив лишь в линейном по δA приближении (при линеаризации уравнений).

Укажем еще одно критическое замечание по поводу рассматриваемого принципа. В то время как энтропия и свободная энергия в термодинамике известны априори, т. е. до рассмотрения неравновесного процесса, функцию $P = \dot{F}_0^{(2)}$ или $P = -\dot{S}_0^{(2)}$ можно найти, только зная уравнения движения (12) или (13). Если же известны уравнения эволюции, то решить вопрос об устойчивости того или иного стационарного состояния можно, применяя обычные методы теории устойчивости движения, анализируя уравнения, а не обращаться к P.

Итак, мы видим, что принцип минимального убывания свободной энергии или минимального производства энтропии в теории открытых систем не может идти ни в какое сравнение со вторым законом термодинамики в теории равновесных состояний.

5. Критерии устойчивости стационарных состояний. Другие функции Ляпунова. Как указывалось выше, вопрос об устойчивости неравновесного стационарного состояния можно решать, анализируя линеаризованные уравнения (13). Кроме того, для решения данного вопроса можно использовать различные виды фукции Ляпунова и формулировать соответствующие им критерии устойчивости. В предыдущем пункте отмечалось, что в качестве такой функции можно брать $\dot{F}_0^{(2)}$. Простейшим примером функции Ляпунова является сумма $\sum_\gamma (\delta A_\gamma)^2 \equiv |\delta A|^2$. В связи с этим можно сформулировать такой тривальный критерий устойчивости:

Критерий 1. Если $|\delta A|^2$ с течением времени не увеличивается, то стационарное состояние устойчиво.

Несколько более сложным примером функции Ляпунова является функция $F_0^{(2)}$.

Критерий 2. Если 1) $\dot{F}_0^{(2)} \leqslant 0$ в окрестности точки A^0 и 2) если $F_0^{(2)}$ имеет локальный минимум в этой точке, т. е. если

$$2)\ F_0^{(2)}(A) > F_0^{(2)}(A^0) \tag{27.32}$$

при достаточно малых $|\delta A| > 0$, то стационарное состояние устойчиво.

Этот критерий уже упоминался в предыдущем пункте. Там отмечалось, что условие (32) эквивалентно (20). В данном критерии сумма $\sum\limits_\gamma (\delta A_\gamma)^2$ заменена суммой $\delta^2 F_0 = \sum\limits_{\gamma\sigma} u_{\gamma\sigma}\delta A_\gamma \delta A_\sigma$. В силу (17) производную

$$\partial\delta^2 F_0/\partial t = 2\sum_{\gamma\sigma} u_{\gamma\sigma}\delta A_\gamma \delta J_\sigma \qquad (\delta J_\sigma = \delta\dot{A}_\sigma)$$

от последней суммы можно записать в виде

$$\partial\delta^2 F_0/\partial t = 2\sum_\gamma \delta x_\gamma \delta J_\gamma.$$

Следовательно, критерию 2 можно придать такую форму:

$$1)\ \delta^2 F_0 > 0 \text{ при } \delta A \neq 0 \text{ и } 2)\ \sum_\gamma \delta x_\gamma \delta J_\gamma \leqslant 0. \qquad (27.33)$$

В энтропийном варианте, когда вместо свободной энергии используется энтропия, критерий 2 описывается равенствами

$$1)\ \delta^2 S_0 < 0 \text{ при } \delta A \neq 0 \text{ и}$$

$$2)\ \partial\delta^2 S_0/\partial t = -\sum_\gamma \delta X_\gamma \delta J_\gamma \geqslant 0.$$

В подобном виде критерий устойчивости брался в [11] (разница в том, что здесь силы определены с другим знаком).

Другая функция Ляпунова берется в следующем критерии:

Критерий 3. Если 1) $d_x P/dt \equiv \sum\limits_\gamma J_\gamma \dot{x}_\gamma \geqslant 0$, 2) $\sum\limits_\gamma J_\gamma (A)\, dx_\gamma = d\Phi(A)$, 3) $\Phi(A) < \Phi(A^0)$ при достаточно малых $|\delta A| > 0$, то стационарное состояние является устойчивым.

Здесь $P = \sum x_\gamma J_\gamma$, как и в § 14. Специфический «дифференциал» d_x введен Глансдорфом и Пригожиным. Как указывалось в § 14, неравенство $\dot{\Phi} \equiv \sum J_\gamma \dot{x}_\gamma \geqslant 0$ обусловлено выпуклостью функции $F(A)$ (в нашем случае $F_0(A)$). Вблизи неравновесного стационарного состояния это равенство выполняется при условии (20).

Равенство $\sum J_\gamma dx_\gamma = d\Phi$ означает, что $\sum J_\gamma dx_\gamma$ есть полный дифференциал. Это условие заведомо выполняется в однокомпонентном случае; в многокомпонентном случае оно выполняется не всегда. Для отыскания функции Ф, как указывалось в [11], можно использовать интегрирующий множитель $\varepsilon^2(A)$, поменяв условие 2) на равенство $\varepsilon^2(A)\sum J_\gamma dx_\gamma = d\Phi(A)$. Для использования критерия 3 достаточно потребовать выполнение условия 2) лишь вблизи стационарной точки, взяв $\sum \delta J_\gamma\, d\delta x_\gamma$ вместо $\sum J_\gamma\, dx_\gamma$.

Критерий 3 нетрудно записать также и в энтропийном варианте.

Отметим, что даже в том случае, когда функция Ляпунова $\Phi(A)$, используемая в критерии 3, существует, ниоткуда не следует, что этот критерий имеет преимущества перед другими критериями.

Вопрос о преимуществах того или иного критерия, а также вопрос о целесообразности их использования (по сравнению с исследованием линеаризованного уравнения) мы здесь не будем рассматривать. Мы ограничимся иллюстрацией применения указанных критериев к одному конкретному примеру (п. 9), когда все три критерия практически эквивалентны.

6. Пример электрической открытой системы и описывающие ее уравнения. Рассмотрим для примера электрическую цепь, изображенную на рис. 27.3, *а*, которая содержит нелинейное сопротивление, индуктивность L, емкость C и источник э.д.с. Заменив последний на «резервуар», содержащий электрический заряд Q', т. е. на емкость C_2, получим «большую закрытую систему» (рис. 27.3, *б*). В качестве внутренних параметров A_1 и A_2 возьмем «импульс» $p = LI_1$, где I_1 — ток через индуктивность, и Q_2 — заряд на емкости C. Вместо свободной энергии (3) в данном примере следует рассматривать энергию «большой системы»

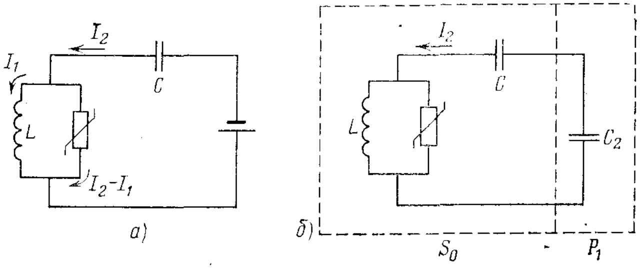

Рис. 27.3

$$W = \frac{p^2}{2L} + \frac{Q_2^2}{2C} + \frac{(Q')^2}{2C_2}.$$

Дифференцируя это выражение по формуле (4) при учете равенства $dQ' = -dQ_2$, соответствующего равенству (5), получаем

$$x_1 = \partial W/\partial p = p/L = I_1,$$

$$x_2 = \partial W/\partial Q_2 = Q_2/C - Q'/C_2 = Q_2/C - h_2. \qquad (27.34)$$

«Большая система», как легко получить, описывается уравнениями

$$L\dot{I}_1 + Q_2/C = Q'/C_2, \quad g\,(I_2 - I_1) + Q_2/C = Q'/C_2, \qquad (27.35)$$

где $g\,(I) = V$ — вольт-амперная характеристика нелинейного элемента. Разрешая второе уравнение (35) относительно $I_2 = \dot{Q}_2$ и учитывая (34), получаем уравнения в приведенной форме

$$\dot{p} = -Q_2/C + h_2 \equiv -x_2,$$

$$\dot{Q}_2 = p/L + f\,(h_2 - Q_2/C) = x_1 + f\,(-x_2). \qquad (27.36)$$

Здесь $f\,(V)$ — функция, обратная $g\,(I)$. Данные уравнения являются примером уравнений (8) или (9).

Второе равенство (35), интерпретируя I_2 как внешний ток I^{ex}, можно записать так:

$$h_2 = g\,(I^{\text{ex}} - I_1) + Q_2/C.$$

Подставляя это равенство в первое уравнение (36), получаем

$$\dot p = g\left(I^{\text{ex}} - p/L\right), \quad \dot Q_2 = I^{\text{ex}}. \tag{27.37}$$

Эти уравнения являются частным случаем уравнений (1). В данном случае полное число переменных r равно двум, а $l = 1$, т. е. система открыта по одной переменной и закрыта по другой. Если в системе, изображенной на рис. 3, *б*, устремить C_2 и Q' к бесконечности, то в уравнениях (36) сила h_2 будет неизменной. При этом такая форма уравнений предпочтительнее. Если же в исходной системе убрать емкость C и вместо нее включить большое сопротивление, сделав одновременно э.д.с. h_2 большой, то в уравнениях (37) внешний ток I^{ex} будет практически неизменным во времени, и следует пользоваться именно такой формой уравнений.

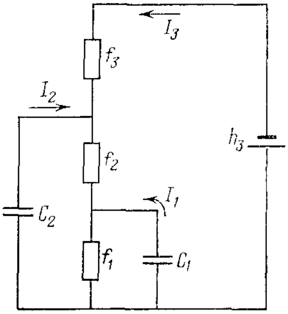

Рис. 27.4

Заметим, что в уравнениях (36) при любых степенях неравновесности выполняется соотношение взаимности

$$l_{1,\,2} = \varepsilon_1\varepsilon_2 l_{2,\,1} = -l_{2,\,1},$$

но не соотношение Онзагера. Поэтому теоремы из п. 4 к данному примеру применять нельзя.

7. Нелинейная открытая система с двумя емкостями. Рассмотрим другой пример открытой системы. В ней все параметры будут четными по времени. Соответствующая схема изображена на рис. 27.4. Она содержит две емкости C_1, C_2, три нелинейных сопротивления с характеристиками $g_i\,(I)$, $i = 1, 2, 3$, и источник тока с э.д.с. h_3. В качестве параметров A_1, A_2 возьмем заряды Q_1, Q_2 на емкостях. Обозначая токи, как показано на рис. 4, будем иметь уравнения

$$g_3\,(I_3) = h_3 + Q_2/C_2, \qquad g_2\,(I_2 + I_3) = Q_1/C_1 - Q_2/C_2,$$

$g_1\,(I_1 + I_2 + I_3) = -Q_1/C_1$, выражающие баланс напряжений. Разрешая эти уравнения относительно токов, получаем

$$\begin{aligned} \dot Q_1 &\equiv I_1 = f_1\,(-Q_1/C_1) - f_2\,(Q_1/C_1 - Q_2/C_2), \\ \dot Q_2 &= I_2 = f_2\,(Q_1/C_1 - Q_2/C_2) - f_3\,(h_3 + Q_2/C_2), \\ I_3 &= f_3\,(h_3 + Q_2/C_2) \end{aligned} \tag{27.38}$$

(функции f_i обратны g_i). Приравнивая нулю левые части первых двух уравнений системы (38), получаем уравнения, определяющие стабильные значения

$$Q_1^0/C_1 = x_1^0, \quad Q_2^0/C_2 = x_2^0.$$

Третье уравнение дает стабильное значение тока I_3. Подставляя

$$Q_i/C_i = x_i^0 + \delta Q_i/C_i, \quad i = 1,\ 2, \tag{27.39}$$

в первые два уравнения и производя линеаризацию, находим уравнения для отклонений

$$\begin{aligned} \delta\dot{Q}_1 &= -f_1'(-x_1^0)\,\delta Q_1/C_1 - f_2'(x_1^0 - x_2^0)(\delta Q_1/C_1 - \delta Q_2/C_2), \\ \delta\dot{Q}_2 &= f_2'(x_1^0 - x_2^0)(\delta Q_1/C_1 - \delta Q_2/C_2) - f_3'(h_3 + x_2^0)\,\delta Q_2/C_2. \end{aligned} \tag{27.40}$$

Энергия данной системы равна $F_0 = W = Q_1^2/(2C_1) + Q_2^2/(2C_2)$. Подставляя сюда (39), по формуле (15) получаем

$$F_0^{(2)} = F_0(Q^0) + \delta Q_1^2/(2C_1) + \delta Q_2^2/(2C_2). \tag{27.41}$$

В соответствии с (16) отсюда находим силы

$$\delta x_1 = \delta Q_1/C_1,\ \delta x_2 = \delta Q_2/C_2.$$

С их помощью уравнения (40) записываются в виде

$$\delta\dot{Q}_1 = -f_1'(-x_1^0)\,\delta x_1 - f_2'(x_1^0 - x_2^0)(\delta x_1 - \delta x_2) \equiv l_{1,\,1}\delta x_1 + l_{1,\,2}\delta x_2,$$

$$\delta\dot{Q}_2 = f_2'(x_1^0 - x_2^0)(\delta x_1 - \delta x_2) - f_3'(h_3 + x_2^0)\,\delta x_2 \equiv l_{2,\,1}\delta x_1 + l_{2,\,2}\delta x_2.$$

Они представляют собой конкретизацию уравнений (18). Видим, что соотношения Онзагера $l_{1,\,2} = l_{2,\,1}$ выполняются при любом h, т. е. при любой степени неравновесности. Кроме того, как легко проверить, учитывая (41), выполняется условие (20). Поэтому теорема 1 из п. 4 в данном случае применима, так что равенство (21) имеет место. Более того, при неотрицательных производных $f_1'(-x_1^0)$, $f_2'(x_1^0 - x_2^0)$, $f_3'(h_3 + x_2^0)$ выполняется условие (23), так что теорема (2) также применима.

Отметим, что, как показано в [58], в произвольных электрических цепях, содержащих линейные индуктивности и емкости, а также обычные двухполюсные нелинейные сопротивления, соотношения Онзагера — Казимира справедливы при любых степенях неравновесности.

Если в двух приведенных примерах открытых систем неравновесное стационарное состояние не слишком удалено от равновесного, так что функции $f_j(V)$ в (36) и (38) можно представить разложениями

$$f_j(V) = R_j^{-1}V + {}^1\!/_2\gamma_j V^2$$

или

$$f_j(V) = R_j^{-1}V + {}^1\!/_2\gamma_j V^2 + {}^1\!/_6\delta_j V^3,$$

то для расчета шумов в них могут быть применены марковские или немарковские методы, изложенные в §§ 11—13, 22, 23.

8. Пример открытой системы с теплообменом. Пусть имеются два тела, обменивающиеся теплотой. Их температуры обозначим T

и T'. К первому телу извне подводится поток теплоты $J^{\text{ex}} = dQ_{\text{ex}}/dt$, что делает систему открытой (рис. 27.5). Закон теплообмена предполагаем линейным. Тогда внутренние энергии U, U' указанных тел изменяются в соответствии с уравнениями

$$\dot{U} = -\alpha (T - T') + dQ_{\text{ex}}/dt, \quad \dot{U}' = \alpha (T - T').$$

Включая данную открытую систему в «большую» закрытую, вводим в рассмотрение третье тело — тепловой резервуар P большой теплоемкости (термостат). Предполагая теплообмен с резервуаром линейным, т. е. полагая $dQ_{\text{ex}}/dt = \gamma (T_{\text{р}} - T)$, получим такие уравнения:

$$\dot{U} = \alpha (T' - T) + \gamma (T_{\text{р}} - T),$$

$$\dot{U}' = \alpha (T - T'). \tag{27.42}$$

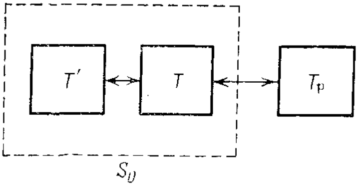

Рис. 27.5

Энтропии S, S', $S_{\text{р}}$ трех тел «большой» системы связаны с их внутренними энергиями U, U', $U_{\text{р}}$ известными равенствами

$$dS = dU/T, \quad dS' = dU'/T', \quad dS_{\text{р}} = dU_{\text{р}}/T_{\text{р}}.$$

При теплообмене трех тел выполняется закон сохранения энергии $dU + dU' + dU_{\text{р}} = 0$. Учитывая его, изменение суммарной энтропии можно записать в виде

$$dS_{\text{сум}} = (T^{-1} - T_{\text{р}}^{-1})\, dU + ((T')^{-1} - T_{\text{р}}^{-1})\, dU'.$$

Отсюда, если учесть (5.47), нетрудно найти силы

$$X = -\partial S_{\text{сум}}/\partial U = T_{\text{р}}^{-1} - T^{-1},$$

$$X' = -\partial S_{\text{сум}}/\partial U' = T_{\text{р}}^{-1} - (T')^{-1}, \tag{27.43}$$

сопряженные с U и U'. При этом $-T_{\text{р}}^{-1}$ можно интерпретировать как силу

$$H = -\partial S_{\text{р}}/\partial U_{\text{р}} = -T_{\text{р}}^{-1},$$

действующую со стороны теплового резервуара. Равенства (43), т. е. равенства

$$X = -T^{-1} - H, \quad X' = -1/T' - H$$

являются энтропийным вариантом равенств (7), а уравнения (42) служат примером уравнений (9). В линейном приближении (43) можно заменить на равенства

$$X = T^{-2} (T - T_{\text{р}}), \quad X' = T^{-2} (T' - T).$$

При их учете уравнения (42) записываются так:

$$\dot{U} = T^2 \alpha (X' - X) - T^2 \gamma X, \quad \dot{U}' = T^2 \alpha (X - X').$$

Сравнивая эти уравнения с общими уравнениями $\dot{A}_\alpha = L_{\alpha,\beta} X_\beta$ линейной неравновесной термодинамики в энтропийном варианте, находим матрицу Онзагера

$$\|L_{\alpha,\beta}\| = T^2 \begin{pmatrix} -\alpha-\gamma & \alpha \\ \alpha & -\alpha \end{pmatrix}. \tag{27.44}$$

Дописав в уравнении (42) флуктуационные силы, получим уравнения Ланжевена

$$\dot U = \alpha (T' - T) + \gamma (T_{\text{р}} - T) + \xi (t), \quad \dot U' = \alpha (T - T') + \xi' (t). \tag{27.45}$$

Входящие сюда случайные функции $\xi (t)$, $\xi' (t)$ имеют нулевые средние значения и вследствие линейного ФДС

$$\langle \xi_\alpha (t_1)\, \xi_\beta (t_2) \rangle = -k (L_{\alpha,\beta} + L_{\beta,\alpha})\, \delta (t_{12}) \tag{27.46}$$

(см. (10.27)) и равенства (44) имеют корреляционную матрицу

$$\begin{gathered} \langle \xi (t_1)\, \xi (t_2) \rangle = 2kT^2 (\alpha + \gamma)\, \delta (t_{12}), \\ \langle \xi' (t_1)\, \xi' (t_2) \rangle = -\langle \xi (t_1)\, \xi' (t_2) \rangle = 2kT^2 \alpha \delta (t_{12}). \end{gathered} \tag{27.47}$$

Благодаря теплообмену с термостатом в уравнениях (45) появляется дополнительный флуктуационный источник, интенсивность которого пропорциональна γ, но не J^{ex}. При помощи (45) и (47) легко рассчитать статистические свойства флуктуаций энергии.

9. Простая автокаталитическая реакция. Исследование устойчивости стационарного состояния. Рассмотрим идущую в объеме V химическую реакцию автокаталитического типа

$$\mathrm{Y} + \mathrm{D} \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftarrows}} 2\mathrm{Y},$$

где Y, D — некоторые вещества. Согласно изложенному в п. 8.1, молярные концентрации $[\mathrm{Y}]$, $[\mathrm{D}]$ в приближении идеального газа при этом удовлетворяют уравнению

$$d\,[\mathrm{Y}]/dt = k_+ [\mathrm{D}]\, [\mathrm{Y}] - k_- [\mathrm{Y}]^2.$$

Будем предполагать, что имеется постоянный отток J^{ex} вещества Y во внешнее пространство. Тогда при наличии перемешивания указанное выше уравнение заменится уравнением

$$d\,[\mathrm{Y}]/dt = k_+ [\mathrm{D}]\, [\mathrm{Y}] - k_- [\mathrm{Y}]^2 - J^{\text{ex}}/V. \tag{27.48}$$

Кроме того, будем предполагать, что концентрация $[\mathrm{D}]$ поддерживается постоянной. Механизм, благодаря которому это происходит, для нас не существен. Вследствие постоянства $[\mathrm{D}]$ и наличия оттока J^{ex} рассматриваемая система является открытой.

Вводя новое время $\bar t = {}^1/_2 k_+ [\mathrm{D}]\, t$ и производя замену переменной $y = 2k_- k_+^{-1} [\mathrm{Y}]/[\mathrm{D}]$, приводим уравнение (48) к виду

$$dy/d\bar t = 2y - y^2 - a^2, \tag{27.49}$$

где $a^2 = 4k_- k_+^{-2} [\mathrm{D}]^{-2} V^{-1} J^{\text{ex}}$. Используя (49), из условия $dy/d\bar t = 0$, т. е. условия постоянства величины y, можно найти стационарные значения y^0. Они определяются уравнением $y^2 - 2y + a^2 = 0$. Решая его, получаем два стационарных значения

$$y^0_{1,\,2} = 1 \pm \sqrt{1 - a^2}$$

(предполагаем, что $a^2 < 1$).

Для отклонения $\delta y = y - y^0$ из (49) находим уравнения

$$d\delta y/d\tilde{t} = 2\,(1 - y^0)\,\delta y = \mp 2\sqrt{1 - a^2}\,\delta y. \qquad (27.50)$$

Из них видно, что значение $y^0_1 = 1 - \sqrt{1 - a^2}$ является устойчивым, а значение $y^0_2 = 1 + \sqrt{1 - a^2}$ — неустойчивым.

Интересно проиллюстрировать применение к данной задаче критериев устойчивости, рассмотренных в п. 5. Начнем с критерия 1. Имеем

$$d\delta y^2/d\tilde{t} = 2\delta y\; d\delta y/d\tilde{t}.$$

Подставляя сюда (50), находим

$$d\delta y^2/d\tilde{t} = \mp 4\sqrt{1 - a^2}\,\delta y^2.$$

По критерию 1 значение y^0_1 является устойчивым, а значение y^0_2 неустойчивым, что совпадает с выводом, полученным ранее.

Перейдем теперь к критерию 2, взяв его в виде (33). В силу (8.19) имеем

$$\delta x = RT\;\delta \ln\,[\mathrm{Y}] = RT\;\delta y/y \approx RT\;\delta y/y^0. \qquad (27.51)$$

Следовательно, сумма $\sum \delta x_\gamma \delta J_\gamma$, конкретизирующаяся как $\delta x\,\delta J = \delta x\, d\delta\,[\mathrm{Y}]/d\tilde{t}$, в данном случае равна $\mathrm{const}\;\delta y\, d\delta y/d\tilde{t}$ при положительной константе. Поэтому неравенство $\delta x\;\delta J \leqslant 1$ эквивалентно неравенству $d\,(\delta y^2)/d\tilde{t} \leqslant 0$, входящему в критерий 1, так что критерий 2 эквивалентен критерию 1.

Рассмотрим теперь критерий 3. Пренебрегая разностью между $\tilde{t}$ и t и учитывая, что $dx = RTy^{-1}dy$ (см. (51)), в данном примере будем иметь

$$d\Phi\,(y) = J\,dx = RT\dot{y}y^{-1}\,dy = RT\,(2y - y^2 - a^2)\,y^{-1}\,dy.$$

Отсюда находим

$$\Phi\,(y) = RT\,(2y - {}^1/_2 y^2 - a^2 \ln y). \qquad (27.52)$$

Итак, функция, определенная равенством 2) критерия 3, найдена. Условие 1) критерия 3 в рассматриваемом примере выполняется в силу равенства $\partial x/\partial y > 0$. Остается проверить условие 3) вблизи стационарных точек. Для функции (52) получаем

$$d^2\Phi = RT\,(a^2y^{-2} - 1)\,dy^2,$$

так что вблизи точки y^0_1, а также y^0_2 имеем

$$d^2\Phi = 2RT\,(y^0_{1,\,2})^{-2}\left(\mp\sqrt{1 - a^2} - 1 + a^2\right)dy^2 =$$

$$= 2RT\,(y^0_{1,\,2})^{-2}\sqrt{1 - a^2}\left[\mp 1 - \sqrt{1 - a^2}\right]dy^2.$$

Выражение в правой части отрицательно для точки y_1^0, так что $d^2\Phi < 0$ при $dy \neq 0$ и условия применимости критерия 3 выполнены, и, следовательно, точка y_1^0 устойчива. Точка же y_1^0, для которой $d^2\Phi > 0$, неустойчива. Итак, мы снова приходим к полученным ранее выводам. Конечно, в более сложных примерах различные критерии могут быть неэквивалентны.

10. Поток примеси через вещество. Рассмотрим трехмерную среду, через которую диффундирует некоторая примесь. Ее молярная концентрация $c(\boldsymbol{r}, t)$ удовлетворяет уравнению диффузии

$$\dot{c} = D\,\Delta c. \qquad (27.53)$$

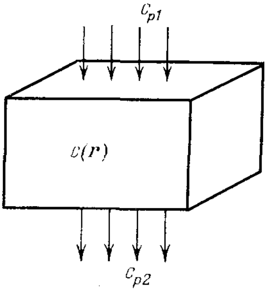

Рис.27.6

Предположим, что среда заполняет прямоугольный параллелепипед, причем примесь с одной стороны постоянно входит в него, а с другой выходит (рис. 27.6). Благодаря этому устанавливается стационарное неравновесное состояние, при котором имеет место постоянный поток вещества через среду, предполагаемый однородным. При этом имеется некоторое распределение концентрации по пространству. Вследствие стационарности эта концентрация удовлетворяет уравнению $D\,\Delta c = 0$, получаемому из (53), т. е. уравнению $\operatorname{div}\boldsymbol{j} = 0$, где

$$\boldsymbol{j} = -D \operatorname{grad} c. \qquad (27.54)$$

Если ось x направить вдоль потока, то формула (54) примет вид

$$j_x = -D\,\partial c/\partial x, \quad j_y = -D\,\partial c/\partial y = 0, \quad j_z = -D\,\partial c/\partial z = 0.$$

Из уравнения $\operatorname{div}\boldsymbol{j} = 0$ вытекает, что j_x является постоянным. Это значит, что концентрация в среде меняется по линейному закону

$$\bar{c}(\boldsymbol{r}) = c_0 - (j_x/D)\,x \qquad (27.55)$$

($c_0 = \bar{c}\,(0)$). Если мы хотим рассчитать флуктуации в данной системе, то можно использовать линейное ФДС или принять во внимание найденный в п. 8.6 кинетический потенциал (8.62). Используя формулу (5.5) или (5.6) при $\alpha \to \boldsymbol{r}$, при помощи этого потенциала можно найти соответствующий уравнению (53) коэффициент $K_{\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}'}[c]$ кинетического уравнения. Поскольку

$$\int K_{\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}'}\,y(\boldsymbol{r})\,y(\boldsymbol{r}')\,d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{r}' = 2\frac{kT}{RT}\,D\int c(\boldsymbol{r})\,|\nabla y(\boldsymbol{r})|^2\,d\boldsymbol{r},$$

находим

$$K_{\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}'}[c] = -\frac{2D}{N_{\text{A}}}(\nabla c(r)\,\nabla)_{\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}'} = \frac{2D}{N_{\text{A}}}\frac{\partial}{\partial r_\alpha}\frac{\partial}{\partial r'_\alpha}[c(\boldsymbol{r})\,\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')]. \qquad (27.56)$$

Пользуясь этим равенством, можно записать стохастическое уравнение:

$$\dot{c}(\boldsymbol{r}) = D\,\Delta c(\boldsymbol{r}) + \operatorname{div}[c^{1/2}(\boldsymbol{r})\,\zeta(\boldsymbol{r}, t)], \qquad (27.57)$$

которому удовлетворяет случайная концентрация. Здесь $\zeta = (\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3)$ — вектор, компоненты которого являются независимыми случайными функциями, имеющими нулевое среднее значение и коррелятор

$$\langle \zeta_i(\boldsymbol{r}, t)\, \zeta_j(\boldsymbol{r}', t') \rangle = (2D/N_\text{A})^{1/2}\, \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')\, \delta(t - t')\, \delta_{ij}.$$

Нетрудно проверить, что последние равенства соответствуют коэффициенту (56). В рамках линейного приближения в (57) вместо случайной концентрации $c(\boldsymbol{r})$ можно поставить (55).

Уравнение (57) справедливо как при отсутствии потока через среду, так и при его наличии. Разница лишь в граничных условиях и в средних концентрациях. Таким образом, поток через среду оказывает лишь косвенное влияние благодаря неоднородности средней концентрации.

Найдем для рассматриваемого случая пространственно-временную спектральную плотность. Заметим, что уравнение типа (57), т. е. уравнение

$$\dot{c}(\boldsymbol{r}) - D\, \Delta c(\boldsymbol{r}) = \xi(\boldsymbol{r}, t),$$

удобно решать методом преобразования Фурье по t и $\boldsymbol{r}$. Для случайных спектров имеем уравнение

$$(i\omega + Dk^2)\, c(\boldsymbol{k}, \omega) = \xi(\boldsymbol{k}, \omega),$$

откуда находим коррелятор

$$\langle c(\boldsymbol{k}_1, \omega_1),\ c(\boldsymbol{k}_2, \omega_2) \rangle = \\ = \left(i\omega_1 + Dk_1^2\right)^{-1} \left(i\omega_2 + Dk_2^2\right)^{-1} \langle \xi(\boldsymbol{k}_1, \omega_1),\ \xi(\boldsymbol{k}_2, \omega_2) \rangle. \tag{27.58}$$

В нашем случае $\xi = \operatorname{div}(c^{1/2}\zeta)$, причем для отыскания двойного коррелятора в качестве c достаточно взять среднюю концентрацию (55). Поэтому

$$\langle \xi(r_1, t_1),\ \xi(r_2, t_2) \rangle = \\ = \frac{2D}{N_\Lambda} \frac{\partial^2}{\partial r_{1\alpha}\, \partial r_{2\alpha}} \left[(c_0 - \gamma x_1)\, \delta(r_{12})\right] \delta(t_{12}) \tag{27.59}$$

($\gamma = j_x/D$). Переходя к спектрам при помощи преобразования Фурье (П6.5) по каждой паре переменных, отсюда получаем

$$\langle \xi(\boldsymbol{k}_1, \omega_1),\ \xi(\boldsymbol{k}_2, \omega_2) \rangle = \\ = -\frac{2D}{N_\text{A}} \boldsymbol{k}_1 \boldsymbol{k}_2 \left[c_0 \delta(\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2) + i\gamma \delta'_x(\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2)\right] \delta(\omega_1 + \omega_2), \tag{27.60}$$

где $\delta'_x(\boldsymbol{k}) = \partial\delta(\boldsymbol{k})/\partial k_x = \delta'(k_x)\, \delta(k_y)\, \delta(k_z)$. Подставляя (60) в (58), будем иметь

$$\langle c(\boldsymbol{k}_1, \omega_1),\ c(\boldsymbol{k}_2, \omega_2) \rangle = \\ = -2DN_\text{A}^{-1} \boldsymbol{k}_1 \boldsymbol{k}_2 \left(i\omega_1 + Dk_1^2\right)^{-1} \left(i\omega_2 + Dk_2^2\right)^{-1} \times \\ \times \left[c_0 \delta(\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2) + i\gamma \delta'_x(\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2)\right] \delta(\omega_1 + \omega_2). \tag{27.61}$$

Данный коррелятор соответствует стационарному, но не однородному случайному процессу. Спектральная плотность в данном случае определяется формулой (П6.12). Ее можно получить из (61) по формуле (П6.13), которая в данном случае записывается в виде

$$S_c(\boldsymbol{k},\ \omega,\ \boldsymbol{r}_0) = \\ = \int \exp(-i\boldsymbol{k}_0\boldsymbol{r}_0) \langle c({}^1/{}_2\boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{k},\ \omega),\ c({}^1/{}_2\boldsymbol{k}_0 - \boldsymbol{k},\ \omega_2)\rangle\, d\boldsymbol{k}_0\, d\omega_2.$$

Поскольку начало координат $\boldsymbol{r} = 0$ является типичной точкой, найдем значение данной спектральной плотности при $\boldsymbol{r}_0 = 0$. Подставляя (61) в последнюю формулу, нетрудно получить

$$S_c(\boldsymbol{k},\ \omega,\ 0) = \\ = 2DN_\Lambda^{-1}k^2(\omega^2 + D^2k^4)^{-1}[c_0 + 2\gamma D\omega k_x(\omega^2 + D^2k^4)^{-1}]. \qquad (27.62)$$

Второй член в квадратных скобках дает поправку, обусловленную неоднородностью средней концентрации, влияющей на уровень шумов.

11. Поток примеси в случае нелинейной диффузии. Поток диффундирующего вещества через среду будет оказывать более прямое влияние на флуктуации в случае нелинейной диффузии. При этом уравнение будет иметь вид

$$\dot{c} = -\operatorname{div}\boldsymbol{j},$$

где

$$j_l = -d_{lm}\frac{\partial c}{\partial r_m} - e_{lmi}\frac{\partial c}{\partial r_m}\frac{\partial c}{\partial r_i}$$

в линейно-квадратичном приближении и

$$j_l = -d_{lm}\frac{\partial c}{\partial r_m} - e_{lmn}\frac{\partial c}{\partial r_m}\frac{\partial c}{\partial r_n} - g_{lmni}\frac{\partial c}{\partial r_m}\frac{\partial c}{\partial r_n}\frac{\partial c}{\partial r_i}$$

— в линейно-квадратично-кубическом. Отличие тензора e_{lmi} от нуля обусловлено неизотропностью среды. Остановимся на этом случае и будем предполагать, что среда имеет одностороннюю преимущественную проводимость вдоль направления, указываемого единичным вектором $\boldsymbol{n}$. В связи с этим следует полагать, что тензор e_{lmi} имеет только продольную часть $e_{lmi} = En_ln_mn_i$. Тензор же d_{lm} будем предполагать прежним: $d_{lm} = D\delta_{lm}$. Для случая постоянных D и E в линейно-квадратичном приближении имеем уравнение

$$\dot{c} = D\Delta c + E\boldsymbol{n}\cdot\nabla(\boldsymbol{n}\cdot\nabla c)^2.$$

Когда $\boldsymbol{n} = (1,\ 0,\ 0)$, т. е. вектор $\boldsymbol{n}$ направлен в сторону потока примеси, данное уравнение записывается так:

$$\dot{c} = D\,\Delta c + E\frac{\partial}{\partial r_1}\left(\frac{\partial c}{\partial r_1}\right)^2. \qquad (27.63)$$

Чтобы рассчитать флуктуации, применим марковские методы, т. е. сначала найдем $l_{r,\,r'r''}$, а затем поправку к кинетической функции $K_{\boldsymbol{rr}'}[c]$. Для этого нужно получить уравнение в приведенной форме, используя равенство

$$x(\boldsymbol{r}) = RT\left[c_0^{-1}(c(\boldsymbol{r}) - c_0) - {}^1/_2 c_0^{-2}(c(\boldsymbol{r}) - c_0)^2\right], \tag{27.64}$$

получаемое при помощи (23.37) или (8.19). Разрешая (64) относительно $c - c_0$, находим

$$c - c_0 = c_0\,[x/RT + {}^1/_2\,(x/RT)^2]. \tag{27.65}$$

Это равенство следует подставить в правую часть (63). Рассмотрение, проведенное в предыдущем пункте, по существу эквивалентно учету уравнения, получаемого подстановкой (65) в линейное уравнение (53). Здесь мы сконцентрируем внимание на квадратичном члене в (63). Этот член преобразуется при помощи более простого равенства

$$c - c_0 = c_0 x/RT. \tag{27.66}$$

При помощи него получаем

$$\dot{c} = E\left(\frac{c_0}{RT}\right)^2 \frac{\partial}{\partial r_1}\left(\frac{\partial x}{\partial r_1}\right)^2 + \cdots,$$

где точки обозначают не интересующие нас члены, r_1 — продольная координата. Сравнивая это уравнение с обычным уравнением $\dot{A}_\alpha = l_{\alpha,\beta}x_\beta + {}^1/_2 l_{\alpha,\beta\gamma}x_\beta x_\gamma$, получаем

$$l_{\boldsymbol{r},\,\boldsymbol{r}'\boldsymbol{r}''} = 2E\left(\frac{c_0}{RT}\right)^2 \frac{\partial^3}{\partial r_1 \partial r_1' \partial r_1''}\,\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')\,\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'').$$

Отсюда, используя ФДС (10.13), имеем

$$l_{\boldsymbol{rr}',\,\boldsymbol{r}''} = -kT\,l_{\boldsymbol{r},\,\boldsymbol{r}'\boldsymbol{r}''} =$$

$$= -2EN_{\text{A}}^{-1}(RT)^{-1}c_0^2 \frac{\partial^3}{\partial r_1 \partial r_1' \partial r_1''}\,\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')\,\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'').$$

Следовательно, имеем такую поправку к коэффициенту кинетического уравнения:

$$K_{\boldsymbol{rr}'}[c] = \cdots + l_{\boldsymbol{rr}',\,\boldsymbol{r}''}x_{\boldsymbol{r}''}[c] =$$

$$= \cdots + 2EN_{\text{A}}^{-1}(RT)^{-1}c_0^2 \frac{\partial^2}{\partial r_1\,\partial r_1'}\left[\frac{\partial x(\boldsymbol{r})}{\partial r_1}\,\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')\right],$$

или, если снова использовать (66),

$$K_{\boldsymbol{rr}'}[c] = \cdots + 2EN_{\text{A}}^{-1}c_0 \frac{\partial^2}{\partial r_1\,\partial r_1'}\left[\frac{\partial c(\boldsymbol{r})}{\partial r_1}\,\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')\right].$$

Как и в предыдущем пункте, для вычисления двойного коррелятора здесь вместо $c(\boldsymbol{r})$ можно поставить среднюю концентрацию $\bar{c}(\boldsymbol{r}) = c_0 - \gamma r_1 \equiv c_0 - \gamma x$ типа (55), но теперь γ связана с $j_x \equiv j_1$ равенством $j_x = D\gamma - E\gamma^2$. После этого предыдущее равенство принимает вид

$$K_{\boldsymbol{rr}'}[c] = \cdots - 2N_{\text{A}}^{-1}\gamma c_0 E \frac{\partial^2}{\partial r_1\,\partial r_1'}[\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')].$$

Теперь мы можем, дописывая в (63) источник флуктуаций, перейти к уравнению Ланжевена

$$\dot{c} = D\,\Delta c + E\frac{\partial}{\partial r_1}\left(\frac{\partial c}{\partial r_1}\right)^2 + \xi(\boldsymbol{r},\ t), \tag{27.67}$$

где $\xi(\boldsymbol{r},\ t)$ — источник флуктуаций, имеющий коррелятор

$$\langle \xi(\boldsymbol{r}_1,\ t_1),\ \xi(\boldsymbol{r}_2,\ t_2)\rangle = \cdots - 2N_{\text{A}}^{-1}\gamma c_0 E\frac{\partial}{\partial x_1\,\partial x_2}\left[\delta(\boldsymbol{r}_{12})\right]\delta(t_{12}) \tag{27.68}$$

($x \equiv r_1$). Здесь точки обозначают выражение, стоящее в правой части (59). Для вычисления двойного коррелятора квадратичный член в (67) не нужно учитывать. Используя тот же метод, что и в предыдущем пункте, при помощи линейного уравнения и равенства (68) нетрудно получить

$$S_{\text{c}}(\boldsymbol{k},\ \omega,\ 0) = \cdots - 2N_{\text{A}}^{-1}\gamma c_0 E k_x^2\left(\omega^2 + D^2k^4\right)^{-1},$$

где точки символизируют выражение, записанное в правой части (62). Если мы хотим найти спектральную плотность в точке $\boldsymbol{r}_0$, то нужно здесь и в (62) в правой части c_0 заменить на $\bar{c}(\boldsymbol{r}_0)$. Итак, определено обусловленное нелинейностью влияние потока примеси на спектральную плотность, т. е. на коррелятор. Добавка к коррелятору, в отличие от добавочного члена, рассмотренного в предыдущем пункте, носит стационарный и изотропный характер. Аналогичное рассмотрение можно применить и в том случае, когда имеется постоянный поток тепла через среду, электрический ток и т. п. Кроме того, можно вычислить также более высокие корреляторы.

§ 28. Некоторые производящие равенства для открытых систем

1. Производящее равенство марковской теории. Для закрытой системы $S_б$, в которую включена рассматриваемая открытая система S_0, выполняется производящее равенство (6.33) марковской теории, которое, как известно, является следствием динамического равновесия и временной обратимости. Из этого равенства, естественно, можно получить производящее равенство, соответствующее открытой системе.

Совокупность случайных внутренних термодинамических параметров, по которым система закрыта, обозначим через B', а совокупность параметров, по которым система открыта, — через B'', так что можно написать $B = (B',\ B'')$. Сопряженные с B' параметры обозначаем через x', а сопряженные с B'' — через x''. Тогда $x = (x',\ x'')$. Аналогичным образом можно разбить на две группы входящие в (6.33) переменные $y = (y',\ y'')$. В результате для большой закрытой системы равенство (6.33) можно записать в виде

$$R\ (y' + x',\ y'' + x'',\ x',\ x'') = R\ (-\varepsilon' y',\ -\varepsilon'' y'',\ \varepsilon' x',\ \varepsilon'' x'').$$

Данному равенству можно придать форму, справедливую асимптотически:

$$R\,(y' + \partial F_б/\partial B',\quad y'' + \partial F_б/\partial B'',\quad \partial F_б/\partial B',\ \partial F_б/\partial B'') =$$
$$= R\,(-\varepsilon' y',\ -\varepsilon'' y'',\ \varepsilon'\,\partial F_б/\partial B',\ \varepsilon''\,\partial F_б/\partial B'')$$

($F_б$ — свободная энергия большой системы) или, если учесть (27.4), (27.7), (27.8),

$$R(y' + \partial F_0/\partial B',\ y'' + \partial F_0/\partial Q_\beta + \\ + \partial F_\beta/\partial Q_\beta,\ \partial F_0/\partial B',\ \partial F_0/\partial Q_\beta + \partial F_\beta/\partial Q_\beta) = \\ = R(-\varepsilon' y',\ -\varepsilon'' y'',\ \varepsilon' \partial F_0/\partial B',\ \varepsilon'' \delta F_0/\partial Q_\beta + \varepsilon'' \partial F_\beta/\partial Q_\beta). \quad (28.1)$$

Будем увеличивать до бесконечности емкости (27.10) всех резервуаров. В пределе подсистема S_0 — часть закрытой системы $S_б$ — перейдет в открытую. При увеличении емкостей производная $\partial F_\beta(Q)/\partial Q_\beta$ все слабее будет зависеть от времени и в пределе обратится в постоянную $-h_\beta$, не зависящую от B''. При этом (1) примет вид

$$R(y' + x',\ y'' + \partial F_0/\partial B'' - h'',\ x',\ \partial F_0/\partial B'' - h'') = \\ = R(-\varepsilon' y',\ -\varepsilon'' y'',\ \varepsilon' x',\ \varepsilon'' \partial F_0/\partial B'' - \varepsilon'' h''). \quad (28.2)$$

Это и есть производящее равенство для открытой системы S_0.

Ограничимся рассмотрением тех открытых систем, в которых возможны стационарные неравновесные состояния. Для таких систем хотя бы одна из производных $\partial F_0/\partial A''$ должна обращаться в нуль. Если все производные $\partial F_0/\partial A''$ равны нулю, то из (2) получаем производящее равенство

$$R(y' + x',\ y'' - h'',\ x',\ -h'') = R(-\varepsilon' y',\ -\varepsilon'' y'',\ \varepsilon' x',\ -\varepsilon'' h''). \quad (28.3)$$

Рассмотрим кинетическое уравнение

$$\dot{w}(B',\ B'') = N_{\partial,\ B}\beta V(-kT\partial/\partial B,\ B',\ h'')\, w(B',\ B'') \quad (28.4)$$

для таких открытых систем. Здесь $N_{\partial,\ B}$ — символ упорядочения операторов, имеющий тот же смысл, что и в (5.8). Оператор этого уравнения можно выразить через входящую в (3) функцию R при помощи асимптотической формулы

$$N_{\partial,\ B} V(-kT\partial/\partial B,\ B',\ h'') = \\ = N_{\partial,\ B} R(-kT\partial/\partial B',\ -kT\partial/\partial B'',\ \partial F_0(B')/\partial B',\ -h''), \quad (28.5)$$

которая аналогична (5.29).

Следует отметить, что в оператор (5) не входит B'', так что по параметрам B'' не устанавливается стационарное распределение, а происходит диффузионное расплывание вероятности.

Если уравнение (4) проинтегрировать по B'', то получим уравнение для распределения по переменным B':

$$\dot{w}(B') = N_{\partial,\ B'} \beta R(-kT\partial/\partial B',\ 0,\ \partial F_0(B')/\partial B',\ -h'').$$

Производящее равенство (3) эквивалентно такому соотношению для оператора (5):

$$N_{\partial, B'} V(-kT\partial/\partial B',\ y'' - h'',\ B',\ h'')\, w_0(B') = \\ = w_0(B') \{N_{\partial,\ B'} V(-kT\varepsilon'\partial/\partial B',\ -\varepsilon'' y'',\ \varepsilon' B',\ \varepsilon'' h'')\}^{\mathrm{T}}, \quad (28.6)$$

где $w_0(B') = \text{const} \cdot \exp(-F_0(B')/kT)$ — равновесное распределение по параметрам B'.

Заметим, что правую часть (6) можно записать в виде

$$w_0(B')\, N_{B', \partial}V(kT\varepsilon'\partial/\partial B', \; -\varepsilon'' y'', \; \varepsilon' B', \; \varepsilon'' h'').$$

Используя формулу (6.25), получаем, что соотношению (6) эквивалентно равенство

$$\exp(-kT\partial^2/(\partial y'\partial B'))\,[V(y', \; y'' - h'', \; B', \; h'')\, w_0(B')] =$$
$$= V(-\varepsilon' y', \; -\varepsilon'' y'', \; \varepsilon' B', \; \varepsilon'' h'')\, w_0(B'). \qquad (28.7)$$

Чтобы убедиться в справедливости (6) и (7), умножим обе части (7) слева на $\exp(\beta B' x')$ и проинтегрируем по B' в бесконечных пределах. После этого, аналогично тому, как было получено (6.33), будем иметь

$$Q(y' + x', \; y'' - h'', \; x', \; h'') =$$
$$= Q(-\varepsilon' y', \; -\varepsilon'' y'', \; \varepsilon' x', \; \varepsilon'' h''), \qquad (28.8)$$

где

$$Q(y, \; x', \; h'') = \int V(y, \; B', \; h'')\, w_{x'}(B')\, dB', \qquad (28.9)$$

$$w_{x'}(B') = \exp(\beta B' x')\, w_0(B') \Big/ \int \exp(\beta B' x')\, w_0(B')\, dB'. \qquad (28.10)$$

В силу малости (с макроскопической точки зрения) величины $kT = \beta^{-1}$ распределение (10) является весьма острым, сосредоточенным вблизи точки, определяемой уравнением $\partial F_0(B')/\partial B' = x'$. Поэтому из (9) имеем асимптотическое равенство

$$Q(y, \; \partial F_0(B')/\partial B', \; h'') = V(y, \; B', \; h'').$$

Если кроме этого равенства учесть (5), то найдем

$$Q(y, \; x', \; h'') = R(y, \; x', \; -h''). \qquad (28.11)$$

Следовательно, (7), (8), а значит и (6), эквивалентны равенству (3).

Если рассматриваемая система открыта по всем переменным, т. е. $B = B'$, то равенство (3) принимает вид

$$R(y'' - h'', \; -h'') = R(-\varepsilon'' y'', \; -\varepsilon'' h'') \text{ или}$$
$$R(y - h, \; -h) = R(-\varepsilon y, \; -\varepsilon h).$$

Учитывая (11), это равенство можно записать в форме

$$Q(y - h, \; h) = Q(-\varepsilon y, \; \varepsilon h), \qquad (28.12)$$

аналогичной (6.33).

2. Производящее равенство немарковской теории в случае систем, открытых по всем переменным. Для вывода производящего равенства, соответствующего немарковскому неквантовому случаю, следует воспользоваться равенством (26.18). Напомним, что входящий в него функционал в силу (26.6), (26.17) определяется формулой

$$\Pi[y(t), \; h(t)] = \beta^{-1} \ln \left\{ \left\langle \exp\left[\beta \int y_\alpha(t)\, J_\alpha(t)\, dt\right] \right\rangle_{h(\tau)} \right\}. \qquad (28.13)$$

Положим силы $h(t) = h^0$ не зависящими от времени при $-\tau/2 < t < \tau/2$ и равными нулю вне этого интервала. Функцией $y(t)$ распорядимся аналогичным образом, положив

$$y_\alpha(t) = \begin{cases} y_\alpha^0 & \text{при} \quad -\tau/2 < t < \tau/2, \\ 0 & \text{при} \quad t < -\tau/2,\ t > \tau/2, \end{cases}$$

где y_α^0 — постоянные. Тогда будем иметь

$$\int y_\alpha(t) J_\alpha(t)\, dt = y_\alpha^0 [B_\alpha(\tau/2) - B_\alpha(-\tau/2)] \equiv y_\alpha^0 \Delta B_\alpha.$$

Удобно ввести функцию

$$G(y^0,\ h^0) = \tau^{-1}\beta^{-1} \ln \{\langle \exp(\beta y_\alpha^0 \Delta B_\alpha)\rangle_{h^0}\}, \tag{28.14}$$

которую в силу (1.6) можно представить в виде ряда

$$G(y^0,\ h^0) = \\ = \tau^{-1} \sum_{m=1}^{\infty} \beta^{m-1} (m!)^{-1} \langle \Delta B_{\alpha_1}, \ldots, \Delta B_{\alpha_m}\rangle_{h^0}\, y_{\alpha_1}^0 \ldots y_{\alpha_m}^0, \tag{28.15}$$

где

$$\langle \Delta B_{\alpha_1}, \ldots, \Delta B_{\alpha_m}\rangle_{h^0} = \int_{-\tau/2}^{\tau/2} \cdots \int_{-\tau/2}^{\tau/2} \langle J_1, \ldots, J_m\rangle\, dt_1 \ldots dt_m. \tag{28.16}$$

Сопоставляя (13) и (14) при указанных функциях $y(t)$, $h(t)$, имеем

$$\Pi\,[y(t),\ h(t)] = \tau G(y^0,\ h^0).$$

Используя это равенство, из (26.18) при выбранных функциях получаем равенство

$$G(y^0 - h^0,\ h^0) = G(-\varepsilon y^0,\ \varepsilon h^0). \tag{28.17}$$

Обозначим через $\tau_{\text{кор}}$ время корреляции случайного процесса $J(t)$. Если различные компоненты имеют различное время корреляции, то в качестве $\tau_{\text{кор}}$ нужно взять максимальное время. Обозначим далее через $\tau_{\text{рел}}$ время истощения запасов Q_β в резервуарах P_β. При достаточно большой емкости резервуаров выполняется усиленное неравенство

$$\tau_{\text{кор}} \ll \tau_{\text{рел}}.$$

Возьмем величину τ в (15), (16) такой, чтобы она удовлетворяла неравенствам

$$\tau_{\text{кор}} \ll \tau \ll \tau_{\text{рел}}. \tag{28.18}$$

При бесконечном увеличении емкостей резервуаров значение τ, удовлетворяющее неравенству (18), можно устремить к бесконечности. При этом величины

$$\langle \Delta B_{\alpha_1}, \ldots, \Delta B_{\alpha_m}\rangle_{h^0}/\tau$$

будут стремиться, как можно получить из (16), к обобщенным коэффициентам диффузии

$$D_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(h^0) = \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \langle J_1 \ldots J_m \rangle_{h^0} \, dt_2 \ldots dt_m,$$

а функция (15) перейдет в

$$G(y^0, h^0) = \sum_{m=1} \beta^{m-1} (m!)^{-1} D_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(h^0) \, y^0_{\alpha_1} \ldots y^0_{\alpha_m}. \tag{28.19}$$

Эта предельная функция будет удовлетворять тому же самому равенству (17).

Полученное производящее равенство (17) по форме совпадает с (12). Это вполне естественно, поскольку h в (12) и h^0 в (17) имеют одинаковый смысл постоянных сил и поскольку функция $G(y, h)$ имеет смысл, аналогичный $Q(y, h)$. В самом деле, при $\tau \gg \tau_{\text{кор}}$ плотность распределения $w(\Delta B)$ для приращения параметров B_β приближенно удовлетворяет уравнению

$$\dot{w}(\Delta B) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!} \frac{\partial^m}{\partial\left(\Delta B_{\alpha_1}\right) \ldots \partial\left(\Delta B_{\alpha_m}\right)} \left[D_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(h) w\right] =$$

$$= \beta G\left(-kT \frac{\partial}{\partial(\Delta B)}, \ h\right) w \tag{28.20}$$

(использовано (19)), описывающему диффузионное расплывание указанной плотности. Дифференцирование здесь с одинаковым успехом можно проводить по ΔB и по B. Это уравнение служит конкретизацией уравнения (4) для случая системы, открытой по всем переменным. Сопоставление (4) и (20) дает требуемое равенство $G(y, h) = V(y, h) = Q(y, h)$.

Полученные производящие равенства (3), (17) можно применять как для проверки состоятельности выбранной модели флуктуационно-диссипационного процесса, так и для вывода отдельных частных ФДС.

Поскольку производящие равенства (3), (17) по форме похожи на обычное производящее равенство (6.33) теории закрытых систем, отдельные ФДС, получаемые из них, будут мало отличаться от соответствующих равенств, выведенных в § 10. Для иллюстрации приведем несколько простейших ФДС, которые получаются из (17):

$$D_{\alpha\beta} = 2kT\vartheta^{+}_{\alpha\beta}\partial D_\alpha/\partial h_\beta, \quad \partial D_\alpha/\partial h_\beta = \varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta \, \partial D_\beta/\partial h_\alpha,$$

$$\partial D_{\alpha\beta}/\partial h_\gamma =$$

$$= kT\left(-\varepsilon_\alpha\varepsilon_\beta\varepsilon_\gamma \, \partial D_\gamma/\partial h_\alpha \, \partial h_\beta + \partial D_\alpha/\partial h_\beta \partial h_\gamma + \partial D_\beta/\partial h_\alpha \, \partial h_\gamma\right), \tag{28.21}$$

$$D_{\alpha\beta\gamma} = 2(kT)^2 \vartheta^{-}_{\alpha\beta\gamma}\left(\partial D_\alpha/\partial h_\beta \, \partial h_\gamma + \partial D_\beta/\partial h_\alpha \, \partial h_\gamma + \partial D_\gamma/\partial h_\alpha \partial h_\beta\right)$$

при $h = 0$. Эти соотношения отличаются от (10.9), (10.11), (10.13), (10.14) только тем, что при некоторых членах стоит другой знак.

Поскольку данные ФДС справедливы только при $h = 0$ и поскольку более высокие производные однозначно не определяются, соотношения (21) помогают определить коэффициенты диффузии $D_{\alpha\beta}$, $D_{\alpha\beta\gamma}$ лишь при малых h, т. е. при малых отклонениях от равновесия.

§ 29. Н-теоремы и соотношения, связанные с неравновесными стационарными состояниями

1. Квазиэнергия или квазиэнтропия. Рассмотрим открытые системы, в которых возможны неравновесные стационарные состояния. Из производящего равенства (28.3) не удается получить ФДС, пригодные вблизи сильно неравновесных стационарных состояний. Теорию, соответствующую сильно неравновесным состояниям, целесообразно строить на другой основе, а именно: целесообразно взять в качестве базисного состояния неравновесное стационарное состояние, а не равновесное состояние, как это делалось в гл. 2. При таком подходе, правда, нельзя пользоваться условием временной обратимости. Поэтому теория становится более бедной, чем обычная теория, изложенная в гл. 2 и 3. Интегрируя уравнение (28.4) по переменным B'', по которым система открыта, получаем уравнение

$$\dot{w}(B) = \beta N_{\partial,\,B}\, V(-kT\partial/\partial B,\ B)\, w(B), \tag{29.1}$$

где

$$V(y',\ B') \equiv V(y',\ B',\ h'') = V(y',\ 0,\ B',\ h'').$$

Внешние силы h'' или текущие извне потоки $J^{\text{ex}} = \dot{B}''$, от которых зависит кинетический потенциал $V(y',\ B')$, мы для краткости не выписываем, кроме того, обозначаем совокупность внутренних параметров, по которым система закрыта, через B, а не B'.

Стационарное распределение вероятностей $w_{\text{ст}}(B)$ запишем в виде

$$w_{\text{ст}}(B) = \text{const}\cdot\exp(-\Psi(B)/\varkappa), \tag{29.2}$$

где $\varkappa > 0$ — параметр, характеризующий интенсивность шумов, равный, скажем, kT или k, если интенсивность шумов является примерно такой же, как и в равновесном состоянии; $\Psi(B)$ — некоторая функция. Формула (2) аналогична формуле (2.41), задающей равновесное распределение. Поэтому $\Psi(B)$ можно назвать квазифринергией (напомним, что фринергия — свободная энергия) или, применяя более привычный термин, квазиэнергией. Если вместо $\Psi(B)$ в (2) ввести функцию $\Sigma(B) = -\Psi(B)$, то получим формулу, аналогичную (2.44). По этой причине $\Sigma(B)$ можно назвать квазиэнтропией.

Приспосабливая форму записи уравнения (1) к входящему в (2) параметру $\varkappa$, запишем его так:

$$\dot{w}(B) = \varkappa^{-1} N_{\partial,\,B} V(-\varkappa\partial/\partial B,\ B)\, w(B), \tag{29.3}$$

где $V(y,\ B)$ — кинетический потенциал.

Тогда стационарное распределение будет удовлетворять уравнению

$$N_{\partial,\,B} V(-\varkappa\partial/\partial B,\ B)\, w_{\text{ст}}(B) = 0. \tag{29.4}$$

2. Производящее равенство. По аналогии с (5.24) вводим скошенное распределение

$$w_x(B) = \text{const}\cdot\exp(xB/\varkappa)\, w_{\text{ст}}(B) =$$
$$= \text{const}\cdot\exp[-(\Psi(B) - xB)/\varkappa]. \qquad (29.5)$$

Умножим уравнение (4) на $\exp(xB/\varkappa)$. Используя формулы типа (5.26), (5.27), после интегрирования по B в бесконечных пределах получим

$$\int V(x, B)\, w_x(B)\, dB = 0$$

или

$$R(x, x) = 0, \qquad (29.6)$$

если ввести изображение кинетического потенциала

$$R(y, x) = \int V(y, B)\, w_x(B)\, dB. \qquad (29.7)$$

В случае малого параметра $\varkappa$ распределение (5) сосредоточено вблизи точки B_x, где это распределение, а значит, и функция $Bx - \Psi(B)$ имеют максимум. Эта точка определяется из уравнения

$$\partial\Psi(B)/\partial B = x. \qquad (29.8)$$

Итак, при весьма узком распределении (5) из (7) имеем

$$R(y, x) \approx V(y, B_x).$$

Поэтому равенство (6) можно записать в такой асимптотической форме: $V(x, B_x) = 0$, или, если использовать (8),

$$V(\partial\Psi(B)/\partial B, B) = 0. \qquad (29.9)$$

Равенство (9), а также (6) можно трактовать двояко. Если задан оператор кинетического уравнения (1), то это равенство помогает определить функцию $\Psi(B)$ и тем самым стационарное распределение (2). Далее, если известно (например, получено экспериментально) единовременное стационарное распределение и, следовательно, функция $\Psi(B)$, то указанное равенство накладывает ограничения на оператор кинетического уравнения. Тогда из него можно получить различные ФДС, т. е. оно является производящим равенством.

3. Функция, сопряженная с $\Psi(B)$. Формулой

$$\Phi(x) = -\varkappa \ln\left\{\int \exp[(Bx - \Psi(B))/\varkappa]\right\} dB \qquad (29.10)$$

введем функцию, сопряженную с $\Psi(B)$. Из приведенного равенства следует, что входящую в (2) нормировочную постоянную можно выразить через $\Phi(x)$, после чего формула (2) примет вид

$$w_{\text{ст}}(B) = \exp[(\Phi(0) - \Psi(B))/\varkappa]. \qquad (29.11)$$

Найдем соответствующую данному распределению характеристическую функцию

$$\Theta(iu) = \int \exp(iuB)\, w_{\text{ст}}(B)\, dB.$$

Подставляя сюда (11) и используя (10), нетрудно получить

$$\ln \Theta (v) = \Phi (0) - \Phi (\varkappa v). \qquad (29.12)$$

Следовательно, единовременные стационарные корреляторы весьма просто выражаются через функцию $\Phi (x)$. В самом деле, принимая во внимание формулу (1.6), из (12) получаем

$$\left\langle B_{\alpha_1}, \ldots, B_{\alpha_m} \right\rangle = -\varkappa^{m-1} \partial^m \Phi (x)/\partial x_{\alpha_1}, \ldots, \partial x_{\alpha_m} \qquad (29.13)$$

при $x = 0$. В частности,

$$\langle B_\alpha \rangle = -\partial \Phi/\partial x_\alpha \quad \text{при } x = 0. \qquad (29.14)$$

Эти точные формулы являются неравновесным обобщением (2.24).

Если вычислять корреляторы, соответствующие «скошенному» распределению (5), то в (13) и (14) не следует полагать x равным нулю:

$$\langle B_\alpha \rangle_x = -\partial \Phi (x)/\partial x_\alpha, \qquad (29.15)$$

$$\left\langle B_{\alpha_1}, \ldots, B_{\alpha_m} \right\rangle_x = -\varkappa^{m-1} \partial^m \Phi (x)/\partial x_{\alpha_1} \ldots \partial x_{\alpha_m}. \qquad (29.16)$$

В том случае, когда параметр интенсивности шумов $\varkappa$ мал и когда функция $\Psi (B) - Bx$ имеет единственный минимум, средние значения (15) близки к значениям B_x, получаемым из условия (8) экстремума плотности вероятности (5). Отсюда получаем, что при указанных условиях функции $\partial \Psi (B)/\partial B$ и $-\partial \Phi (x)/\partial x$ являются асимптотически взаимно обратными и что функции $\Psi (B)$ и $\Phi (x)$ приближенно являются преобразованием Лежандра друг от друга. В частности,

$$\Phi (x) = \Psi (B_x) - xB_x \qquad (29.17)$$

$(\partial \Psi (B_x)/\partial B = x)$. Данное равенство доказано в приложении 1. При этом справедливо равенство

$$\| \partial^2 \Psi/\partial B_\alpha \, \partial B_\beta \|^{-1} = - \| \partial^2 \Phi (x)/\partial x_\alpha \, \partial x_\beta \|. \qquad (29.18)$$

Вследствие (18) формулу $\langle B_\alpha, B_\beta \rangle_x = -\varkappa \partial^2 \Phi/\partial x_\alpha \partial x_\beta$, получаемую из (16) при $m = 2$, можно записать так:

$$\| \langle B_\alpha, B_\beta \rangle_x \| = \varkappa \| \partial^2 \Psi (B)/\partial B_\alpha \, \partial B_\beta \|^{-1} \qquad (29.19)$$

при $B = B_x$. Данное равенство можно получить также путем гауссовой аппроксимации распределения (5). При этом предполагается, что в точке B_x матрица $\partial^2 \Psi/\partial B_\alpha \partial B_\beta$ является положительно определенной. В отличие от (13)—(16) формулы (17)—(19) являются асимптотическими.

4. Н-теорема. Пусть движение в рассматриваемой системе характеризуется феноменологическим (макроскопическим) уравнением

$$\dot{A} = f (A). \qquad (29.20)$$

Это уравнение, особенно когда шумы не слишком малы, нуждается в уточнении. Предположим, что правая часть (20) имеет следующий точный смысл:

$$f_\alpha (A) = \int K_\alpha (B) \, w_{x\,(A)} (B) \, dB, \qquad (29.21)$$

где зависимость $x(A)$ обратна зависимости $A = -\partial\Phi(x)/\partial x$, т. е. зависимости (15), и где

$$K_\alpha(B) = \lim_{\Delta t\to 0}\langle\Delta B_\alpha/\Delta t\rangle_B$$

— коэффициент сноса. Это значит, что производная $\dot{A}$ в (20) понимается как результат усреднения производной $\dot{B}$, причем усреднение ведется не при фиксированном значении A, а при фиксированных силах $x(A)$.

Введем функцию

$$\overline{\Psi}(A) = \Phi(x(A)) + Ax(A) \qquad (29.22)$$

$(A(x) = -\partial\Phi(x)/\partial x)$, где $x(A)$ имеет тот же смысл, что и в (21), как преобразование Лежандра от $\Phi(x)$. Если справедливо равенство (17), то $\overline{\Psi}(A)$ совпадает с $\Psi(A)$; если (17) несправедливо, то $\overline{\Psi}(A)$ отличается от $\Psi(A)$.

Из определения функции (22) и из равенства $A = -\partial\Phi(x)/\partial x$ вытекает формула

$$\partial\overline{\Psi}(A)/\partial A_\alpha = x_\alpha. \qquad (29.23)$$

Дифференцируя функцию (22) по времени, имеем

$$\frac{d\overline{\Psi}(A)}{dt} = \frac{\partial\overline{\Psi}}{\partial A}(A)\dot{A} = \frac{\partial\overline{\Psi}}{\partial A_\alpha}(A)f_\alpha(A)$$

(учтено (20)), или, в силу (23),

$$d\overline{\Psi}(A)/dt = x_\alpha f_\alpha(A(x))$$

при $x = x(A)$. Используя (21), отсюда имеем

$$d\overline{\Psi}(A)/dt = x_\alpha\int K_\alpha(B)\,w_x(B)\,dB \qquad \text{при } x = x(A)$$

или в обозначениях (5.32)

$$d\overline{\Psi}(A)/dt = x_\alpha\varkappa_\alpha(x) \qquad \text{при } x = x(A). \qquad (29.24)$$

Принимая во внимание (5.31), где вместо β нужно взять $\varkappa^{-1}$, а также (5.32), равенство (6) можно записать в форме разложения

$$\sum_{m=1}^{\infty}(m!)^{-1}\varkappa^{1-m}\langle K_{\alpha_1\ldots\alpha_m}(B)\rangle_x x_{\alpha_1}\ldots x_{\alpha_m} = 0$$

или, если учесть (3.18),

$$x_\alpha\varkappa_\alpha(x) + \\ + \sum_{m=2}^{\infty}(m!)^{-1}\varkappa^{1-m}\lim_{\Delta t\to 0}(\Delta t)^{-1}\langle\Delta B_{\alpha_1}\ldots\Delta B_{\alpha_m}\rangle_x x_{\alpha_1}\ldots x_{\alpha_m} = 0.$$

Следовательно,

$$x_\alpha \varkappa_\alpha (x) = -\lim_{\Delta t \to 0} (\Delta t)^{-1} \left\langle \sum_{m=2}^{\infty} (m!)^{-1} \varkappa^{1-m} (x_\alpha \Delta B_\alpha)^m \right\rangle_x =$$

$$= -\lim_{\Delta t \to 0} \varkappa (\Delta t)^{-1} \langle g (x \Delta B/\varkappa) \rangle_x, \qquad (29.25)$$

где $g(z) = \exp z - 1 - z$ — неотрицательная функция, строго положительная всюду, кроме точки $z = 0$. Учитывая эту неотрицательность, из (25) имеем

$$x_\alpha \varkappa_\alpha (x) \leqslant 0$$

и, следовательно, для производной (24) получаем неравенство

$$d\overline{\Psi}(A)/dt \leqslant 0. \qquad (29.26)$$

Здесь знак равенства имеет место только в тривиальном случае отсутствия флуктуаций.

Данная Н-теорема аналогична соответствующей теореме из § 14.

Итак, в случае открытых систем функция $\overline{\Psi}(A)$, изменяясь в силу феноменологических уравнений, монотонно убывает подобно свободной энергии закрытых систем.

5. Другая разновидность Н-теоремы. Рассмотрим теорему, до некоторой степени родственную теореме, доказанной в предыдущем пункте. Введем величину

$$H = \varkappa \int w(B) \ln [w(B)/w_{\text{ст}}(B)]\, dB, \qquad (29.27)$$

зависящую от стационарного распределения и произвольного распределения $w(B)$. Величины подобного рода впервые были введены Кульбаком [28]. Поэтому H можно назвать энтропией Кульбака.

Нетрудно доказать, что она неотрицательна. В самом деле, вследствие равенства

$$\ln x \leqslant x - 1$$

(знак равенства имеет место только в точке $x = 1$) имеем

$$w \ln (w_{\text{ст}}/w) \leqslant w [w_{\text{ст}}/w - 1] = w_{\text{ст}} - w.$$

Следовательно,

$$\int w(B) \ln [w_{\text{ст}}(B)/w(B)]\, dB \leqslant$$

$$\leqslant \int w_{\text{ст}}(B)\, dB - \int w(B)\, dB = 0. \qquad (29.28)$$

Из (27) и (28) получаем

$$H \geqslant 0.$$

Поскольку, как легко видеть, $H = 0$ при $w = w_{\text{ст}}$, энтропия H как функционал от $w(B)$ в точке $w(B) = w_{\text{ст}}(B)$ имеет минимум.

Энтропия Кульбака (27) меняется во времени, поскольку $w(B)$ меняется в соответствии с кинетическим уравнением (3). Докажем, что при этом энтропия H монотонно убывает:

$$dH/dt \leqslant 0. \qquad (29.29)$$

Зададимся некоторым интервалом времени $\Delta = t_2 - t_1 > 0$ и рассмотрим изменение плотности распределения $w(B)$ на этом интервале. Если моменту времени t_1 соответствует распределение $w(B)$, то в момент t_2 будет такое распределение:

$$\tilde{w}(B) = \int w_\Delta(B|B')\, w(B')\, dB', \tag{29.30}$$

где $w_\Delta(B \mid B')$ — вероятности перехода, входящие в уравнение (3.7). Они, естественно, удовлетворяют условию нормировки

$$\int w_\Delta(B \mid B')\, dB = 1. \tag{29.31}$$

Стационарное распределение не изменяется во времени, так что

$$\int w_\Delta(B \mid B')\, w_{\text{сг}}(B')\, dB' = w_{\text{ст}}(B). \tag{29.32}$$

Если в момент t_1 распределению $w(B)$ соответствовала энтропия (27), то моменту t_2 будет соответствовать энтропия

$$\tilde{H} = \varkappa \int \tilde{w}(B) \ln[\tilde{w}(B)/w_{\text{ст}}(B)]\, dB. \tag{29.33}$$

Вводя функцию

$$\varphi(z) = z \ln z, \quad z \geqslant 0, \tag{29.34}$$

указанные энтропии (27), (33) можно записать в виде

$$\begin{aligned} H &= \varkappa \int w_{\text{ст}}(B)\, \varphi\,[w(B)/w_{\text{ст}}(B)]\, dB, \\ \tilde{H} &= \varkappa \int w_{\text{ст}}(B)\, \varphi\,[\tilde{w}(B)/w_{\text{ст}}(B)]\, dB. \end{aligned} \tag{29.35}$$

Рассмотрим разность $H - \tilde{H}$ этих выражений. Вследствие (35), (31) и (32) данную разность можно представить так:

$$H - \tilde{H} = \varkappa \int w_\Delta(B \mid B')\, w_{\text{ст}}(B') \times \\ \times \{\varphi\,[w(B')/w_{\text{ст}}(B')] - \varphi\,[\tilde{w}(B)/w_{\text{ст}}(B)]\}\, dB\, dB'. \tag{29.36}$$

Функция (34) выпукла при $z \geqslant 0$, поскольку $\varphi''(z) = z^{-1} \geqslant 0$. Следовательно, справедливо неравенство

$$\varphi(z_1) - \varphi(z_2) \geqslant (z_1 - z_2)\, \varphi'(z_2), \quad z_1,\ z_2 \geqslant 0.$$

Используя его при $z_1 = w(B')/w_{\text{ст}}(B')$ и $z_2 = \tilde{w}(B)/w_{\text{ст}}(B)$, из (36) получаем

$$H - \tilde{H} \geqslant \varkappa \int w_\Delta(B \mid B')\, w_{\text{ст}}(B')\, [w(B')/w_{\text{ст}}(B') - \tilde{w}(B)/w_{\text{ст}}(B)] \times \\ \times \varphi'\,[\tilde{w}(B)/w_{\text{ст}}(B)]\, dB\, dB' \equiv J_1 - J_2. \tag{29.37}$$

Здесь

$$J_1 = \varkappa \int w_\Delta(B \mid B')\, w_{\text{ст}}(B')\, [w(B')/w_{\text{ст}}(B')] \times \\ \times \varphi'\,[\tilde{w}(B)/w_{\text{ст}}(B)]\, dB\, dB' = \varkappa \int \tilde{w}(B)\, \varphi'\,[\tilde{w}(B)/w_{\text{ст}}(B)]\, dB \tag{29.38}$$

(использовано (30)). Кроме того,

$$J_2 = \varkappa \int w_\Delta (B \mid B') \, w_{\text{ст}} (B') \, [\tilde{w} (B)/w_{\text{ст}} (B)] \, \varphi' \, [\tilde{w} (B)/w_{\text{ст}} (B)] \, dB \, dB' =$$

$$= \varkappa \int \tilde{w} (B) \, \varphi' \, [\tilde{w} (B)/w_{\text{ст}} (B)] \, dB \qquad (29.39)$$

(использовано (32)).

Вследствие совпадения интегралов (38) и (39) неравенство (37) дает

$$H - \tilde{H} \geqslant 0. \qquad (29.40)$$

Поделив это неравенство на Δ и переходя к пределу $\Delta \to 0$, получаем неравенство (29), которое требовалось доказать.

Отметим, что энтропия (27) монотонно убывает независимо от того, является ли пространство значений параметров непрерывным или дискретным. Приведенная H-теорема одинаково справедлива для открытых и закрытых систем.

6. Одно следствие из последней теоремы. Прежде чем переходить к использованию последней теоремы, зададимся вопросом, какое распределение $w (B)$ при фиксированных средних значениях

$$\int B_\alpha w (B) \, dB = A_\alpha = \text{fix} \qquad (29.41)$$

и при фиксированном условии нормировки минимизирует энтропию (27). Чтобы ответить на этот вопрос, следует, используя метод множителей Лагранжа, образовать функционал

$$K [w (B)] = \varkappa \int w (B) \ln [w (B)/w_{\text{ст}} (B)] \, dB +$$

$$+ \sum_\alpha \lambda_\alpha \int B_\alpha w (B) \, dB + \lambda_0 \int w (B) \, dB \qquad (29.42)$$

и записать условие его экстремума $\delta K/\delta w (B) = 0$. Последнее дает

$$\varkappa \ln [w (B)/w_{\text{ст}} (B)] + \varkappa + \lambda_\alpha B_\alpha + \lambda_0 = 0,$$

т. е.

$$w (B) = \exp [-1 - (\lambda_\alpha B_\alpha + \lambda_0)/\varkappa] \, w_{\text{ст}} (B). \qquad (29.43)$$

Полученное распределение совпадает с (5), если положить $\lambda_\alpha = -x_\alpha$. Учитывая (10), можно конкретизировать нормировочную постоянную скошенного распределения (43), записав его в виде

$$w (B) = \exp \{\varkappa^{-1} \, [\Phi (x) - \Psi (B) + Bx]\}. \qquad (29.44)$$

Параметры x_α конкретизируются из условия (41), которое в силу (15) можно записать так:

$$-\partial\Phi (x)/\partial x_\alpha = A_\alpha.$$

Остается удостовериться, что экстремальное распределение (44) соответствует именно условному минимуму энтропии (27). Для этого рассмотрим вторую производную от функционала (42)

$$\frac{\delta^2 K}{\delta w (B) \, \delta w (B')} = \frac{\varkappa}{w (B)} \, \delta \, [w (B) - w (B')].$$

Поскольку данная матрица неотрицательно определена при неотрицательных $w(B)$, в указанной экстремальной точке имеет место минимум функционала (42) и, следовательно, условный минимум энтропии H.

Распределения типа (44) образуют гиперповерхность Г в пространстве распределений вероятности. Предположим, что в момент времени t_1 распределение $w(B)$ принадлежало указанной гиперповерхности, т. е. имело вид (44) при некоторых x. Через время $\Delta = t_2 - t_1$ указанное распределение, эволюционируя в соответствии с кинетическим уравнением, превратилось в распределение (30), для которого справедливо неравенство (40). Новое распределение $\tilde{w}(B)$ не обязано принадлежать гиперповерхности Г. Вернем его на эту гиперповерхность, т. е. заменим распределением $w_\Delta(B)$ вида (44), потребовав, чтобы $w_\Delta(B)$ давало те же самые средние значения $\langle B_\alpha \rangle$, что и $\tilde{w}(B)$:

$$\int B w_\Delta(B)\,dB = \int B\tilde{w}(B)\,dB.$$

Поскольку распределения из Г имеют минимальную энтропию H среди всех распределений с теми же $\langle B_\alpha \rangle$, нетрудно понять, что энтропия H_Δ распределения w_Δ будет удовлетворять неравенству

$$H_\Delta \leqslant \tilde{H}. \tag{29.45}$$

Комбинируя (40) и (45), находим

$$H_\Delta \leqslant H. \tag{29.46}$$

Итак, переход $w(B) \to w_\Delta(B)$ сопровождается уменьшением энтропии H.

Произведем Δ-разбиение временной оси и будем рассматривать поочередные изменения распределения в соответствии с кинетическим уравнением и возвраты (типа описанного) на гиперповерхность Г как длящийся процесс. Устремив $\Delta \to 0$, получим непрерывное движение вдоль гиперповерхности Г. Для него вследствие (46) будет выполняться неравенство

$$dH/dt \leqslant 0. \tag{29.47}$$

В случае описанного движения вдоль гиперповерхности Г средние значения $A_\alpha = \langle B_\alpha \rangle$ будут изменяться точно в соответствии с уравнением (20) при функциях (21).

Подставим теперь формулы (44) и (11) в (27). Будем иметь

$$H = \Phi(x) - \Phi(0) + x_\alpha \int B_\alpha w(B)\,dB = \Phi(x) - x\frac{\partial \Phi}{\partial x}(x) - \Phi(0)$$

(использовано (15)). Сравнивая эту формулу с (22), получаем

$$H = \bar{\Psi}(A) - \Phi(0) \quad \text{при } A = A(x).$$

Следовательно, неравенство (47) есть не что иное, как полученное ранее неравенство (26). Таким образом, применение неравенства (40), которое (при условии существования производной) эквивалентно (29), дало еще одно доказательство неравенства (26).

Как видно из предыдущего, неравенство (26) является точным и справедливо при любом уровне шумов, если движение в пространстве распределений идет описанным выше образом по гиперповерхности Г, для чего необходимы постоянные возвраты на Г. Возникает вопрос, похожи ли зависимость энтропии от времени при таком движении и зависимость $H(t)$ при реальном движении, когда возвратов на гиперповерхность Г не производится. Чтобы указанные зависимости были похожи, нужно, чтобы средние

$$\begin{aligned} f^{(1)}(A) &= \int K_\alpha(B)\,\tilde{w}(B)\,dB, \qquad \tilde{w}(B) \text{ не принадлежит } \Gamma,\\ f^{(2)}(A) &= \int K_\alpha(B)\,w_\Delta(B)\,dB, \qquad w_\Delta(B) \text{ принадлежит } \Gamma \end{aligned} \tag{29.48}$$

(которые суть не что иное, как правые части уравнения (20) при различных вариантах трактовки этого уравнения) мало отличались друг от друга, если обоим распределениям соответствуют одинаковые средние $\langle B\rangle = A$. Различие функций (48) невелико, если уровень шумов мал. Однако, если шумы в системе велики, скажем, на нее воздействуют значительные внешние шумы, то производная в (26) может заметно отличаться от производной $\partial\Psi/\partial t$. Тогда феноменологическое уравнение (20) теряет свое практическое значение. Вместо A при этом следует брать $w(B)$, вместо (20) — уравнение $\dot{w} = F[w]$, т. е. кинетическое уравнение, а вместо $\overline{\Psi}(A)$ энтропию $H[w]$, которая удовлетворяет неравенству (29).

7. Энтропия — мера неопределенности параметров *B*. Энтропия Кульбака (27), в отличие от обычной энтропии, не является мерой неопределенности (она есть мера близости распределений w и $w_{\text{ст}}$). Введем энтропию

$$S_B = -k\int w(B)\ln[w(B)]\,dB, \tag{29.49}$$

которая характеризует неопределенность параметров B, их статистический разброс.

Для равновесного состояния закрытых систем подстановкой формулы (2.44) в (49) получаем

$$S = S_B + \langle S(B)\rangle.$$

К такому же результату приводит подстановка формулы (2.41). Полученное равенство следует понимать так: полная неопределенность в системе равна сумме неопределенности параметров B и средней неопределенности динамических переменных, остающейся после фиксации параметров B.

Возвращаясь к стационарному состоянию открытых систем, подставим в (49) распределение (11). Это дает

$$S_B = k\varkappa^{-1}[\langle\Psi(B)\rangle - \Phi(0)]. \tag{29.50}$$

Предположим, что энтропия (49) несколько изменяется вследствие вариации δw стационарного распределения, вызванного, скажем, изменением уровня шумов. Ей соответствует дифференциал

$$dS_B = -k \int [\ln w(B) + 1]\, \delta w(B)\, dB = -k \int \ln [w(B)]\, \delta w(B)\, dB$$

(интеграл $\int \delta w\, dB$ равен нулю вследствие неизменности условия нормировки).

Подставляя сюда (11), получим

$$dS_B = k\varkappa^{-1} \int [\Psi(B) - \Phi(0)]\, \delta w(B)\, dB = \\ = k\varkappa^{-1} \int \Psi(B)\, \delta w(B)\, dB. \qquad (29.51)$$

Если $\Psi(B)$ не зависит от уровня шумов (так оно и есть в асимптотической области в силу (9)), то

$$\int \Psi(B)\, \delta w(B)\, dB = d \int \Psi(B)\, w(B)\, dB = d\, \langle \Psi(B) \rangle,$$

и из (51) имеем

$$dS_B = (\varkappa/k)^{-1}\, d\, \langle \Psi(B) \rangle.$$

Это равенство является аналогом известной формулы $dS = dQ/T$ равновесной термодинамики, причем в роли $dQ = dU$ выступает $d\langle \Psi \rangle$, а в роли абсолютной температуры T — отношение $\varkappa/k$. При этом равенство (50) аналогично формуле $TS = U - F$.

Конечно, не следует придавать большого значения этой аналогии. Дело в том, что $\Psi(B)$ вовсе не обязано иметь характер энергии, а энтропия S_B составляет ничтожно малую часть полной физической энтропии вследствие того, что число параметров B_α ничтожно мало по сравнению с числом молекулярных динамических переменных q_i, p_i. Основная энтропия в случае стационарных неравновесных состояний движется следующим образом: она непрерывно вырабатывается в открытой системе вследствие неравновесного характера текущих в ней процессов и передается термостату (скажем, окружающей среде). Параллельно происходит переход энергии от внешних источников энергии в термостат.

8. Флуктуационно-диссипационные соотношения. Представим изображение (7) разложением Тейлора

$$R(y, x) = \\ = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (m!\, n!)^{-1} \varkappa^{1-m}\, l_{\alpha_1 \ldots \alpha_m,\ \beta_1 \ldots \beta_n} y_{\alpha_1} \ldots y_{\alpha_m} x_{\beta_1} \ldots x_{\beta_n}. \qquad (29.52)$$

Здесь

$$l_{\alpha_1 \ldots \alpha_m,\ \beta_1 \ldots \beta_n} = \frac{\partial^n \varkappa_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(x)}{\partial x_{\beta_1} \ldots \partial x_{\beta_n}} \quad \text{при} \quad x = 0, \\ \varkappa_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(x) = \int K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(B)\, w_x(B)\, dB. \qquad (29.53)$$

Формулы (52), (53) аналогичны (5.31), (10.5), (5.32).

Подставляя (52) в (6) и отбирая члены различных порядков по x, нетрудно получить ФДС различных порядков. Так, отбирая линейные по x члены, получаем

$$l_\alpha = 0.$$

Приравнивая нулю сумму квадратичных по x членов, будем иметь

$$l_{\alpha,\,\beta} + l_{\beta,\,\alpha} + \varkappa^{-1} l_{\alpha\beta} = 0. \tag{29.54}$$

Рассматривая кубические члены, находим

$$\varkappa\,(l_{\alpha,\,\beta\gamma} + l_{\beta,\,\alpha\gamma} + l_{\gamma,\,\alpha\beta}) + l_{\alpha\beta,\,\gamma} + l_{\beta\gamma,\,\alpha} + l_{\gamma\alpha,\,\beta} + \varkappa^{-1} l_{\alpha\beta\gamma} = 0. \tag{29.55}$$

Члены четвертого порядка по x дают соотношение

$$\begin{gathered}\varkappa^2\,(l_{\alpha,\,\beta\gamma\delta} + l_{\beta,\,\alpha\gamma\delta} + l_{\gamma,\,\alpha\beta\delta} + l_{\delta,\,\alpha\beta\gamma}) + \\ + \varkappa\,(l_{\alpha\beta,\,\gamma\delta} + l_{\alpha\gamma,\,\beta\delta} + l_{\alpha\delta,\,\beta\gamma} + l_{\beta\gamma,\,\alpha\delta} + l_{\beta\delta,\,\alpha\gamma} + l_{\gamma\delta,\,\alpha\beta}) + \\ + l_{\alpha\beta\gamma,\,\delta} + l_{\alpha\beta\delta,\,\gamma} + l_{\alpha\gamma\delta,\,\beta} + l_{\beta\gamma\delta,\,\alpha} + \varkappa^{-1} l_{\alpha\beta\gamma\delta} = 0.\end{gathered}$$

Итак, мы получили набор ФДС, но, конечно, более бедный, чем набор ФДС, рассмотренных в п. 10.2, поскольку мы теперь не можем пользоваться условием временной обратимости.

Найденным соотношениям можно придать другой вид. Воспользуемся разложением

$$K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(B) = \sum_{s=0}^{\infty} (s!)^{-1}\, k_{\alpha_1 \ldots \alpha_m,\ \gamma_1 \ldots \gamma_s} B_{\gamma_1} \ldots B_{\gamma_s} \tag{29.56}$$

кинетических коэффициентов в точке максимальной плотности вероятности (2), т. е. в точке минимума функции $\Psi(B)$ (эту точку принимаем за начало координат). Усредняя (56) с плотностью распределения $w_x(B)$ в соответствии со второй формулой (53) и учитывая (16), можно выразить $\varkappa_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(x)$ через производные от функции $\Phi(x)$. Например,

$$\begin{gathered}\varkappa_\alpha(x) = k_\alpha - k_{\alpha,\,\gamma} \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x_\gamma} + \\ + \frac{1}{2} k_{\alpha,\,\gamma\delta} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_\gamma} \frac{\partial \Phi}{\partial x_\delta} - \varkappa \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_\gamma \,\partial x_\delta} \right) + \ldots, \\ \varkappa_{\alpha\beta}(x) = k_{\alpha\beta} - k_{\alpha\beta,\,\gamma} \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x_\gamma} + \ldots\end{gathered} \tag{29.57}$$

Дифференцируя эти выражения в нулевой точке в соответствии с первой формулой (53), можно найти $l_{\alpha_1 \ldots \alpha_m,\,\beta_1 \ldots \beta_n}$:

$$\begin{gathered}l_{\alpha,\,\beta} = -k_{\alpha,\,\gamma} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_\gamma \,\partial x_\beta} + \\ + \frac{1}{2} k_{\alpha,\,\gamma\delta} \left(2 \frac{\partial \Phi}{\partial x_\gamma} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_\beta \,\partial x_\delta} - \varkappa \frac{\partial^3 \Phi}{\partial x_\beta \,\partial x_\gamma \,\partial x_\delta} \right) + \ldots, \\ l_{\alpha,\,\beta_1\beta_2} = -k_{\alpha,\,\gamma} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial x_{\beta_1} \,\partial x_{\beta_2} \,\partial x_\gamma} + \\ + \frac{1}{2} k_{\alpha,\,\gamma\delta} \left(2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_{\beta_1} \,\partial x_\gamma} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_{\beta_2} \,\partial x_\delta} + \cdots \right) + \ldots\end{gathered} \tag{29.58}$$

и т. п. при $x = 0$. Входящие сюда производные от функции $\Phi(x)$ в нулевой точке, используя (13), можно выразить через единовременные стационарные корреляторы:

$$\langle B_{\alpha_1}(t), \ldots ; B_{\alpha_m}(t)\rangle \equiv \mu_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}. \tag{29.59}$$

Значение $\langle B_\alpha \rangle = \mu_\alpha$ имеет порядок $\varkappa$, если начало координат помещено в точку максимальной вероятности, как это видно из приложения 4.

Удерживая лишь главные члены, из (57), (58) будем иметь

$$l_{\alpha,\,\beta} = \varkappa^{-1} k_{\alpha,\,\gamma}\mu_{\gamma\beta}, \quad l_{\alpha\beta} = k_{\alpha\beta},$$

$$l_{\alpha,\,\beta_1\beta_2} = \varkappa^{-2}(k_{\alpha,\,\gamma}\mu_{\gamma\beta_1\beta_2} + k_{\alpha,\,\gamma\delta}\mu_{\gamma\beta_1}\mu_{\delta\beta_2}),$$

$$l_{\alpha\beta,\,\delta} = \varkappa^{-1} k_{\alpha\beta,\,\gamma}\mu_{\gamma\delta}, \quad l_{\alpha\beta\delta} = k_{\alpha\beta\delta}.$$

Поэтому соотношения (54) и (55) преобразуются к виду

$$k_{\alpha,\,\gamma}\mu_{\gamma\beta} + k_{\beta,\,\gamma}\mu_{\gamma\alpha} = -k_{\alpha\beta}, \tag{29.60}$$

$$\begin{aligned} k_{\alpha,\,\delta}\mu_{\delta\beta\gamma} + k_{\beta,\,\delta}\mu_{\delta\alpha\gamma} + k_{\gamma,\,\delta}\mu_{\delta\alpha\beta} + k_{\alpha,\,\rho\sigma}\mu_{\rho\beta}\mu_{\sigma\gamma} + \\ + k_{\beta,\,\rho\sigma}\mu_{\rho\alpha}\mu_{\sigma\gamma} + k_{\gamma,\,\rho\sigma}\mu_{\rho\alpha}\mu_{\sigma\beta} + k_{\alpha\beta,\,\delta}\mu_{\delta\gamma} + \\ + k_{\beta\gamma,\,\delta}\mu_{\delta\alpha} + k_{\alpha\gamma,\,\delta}\mu_{\delta\beta} + k_{\alpha\beta\delta} = 0. \end{aligned} \tag{29.61}$$

Примечательно, что в полученные соотношения не входит параметр $\varkappa$, указывающий уровень флуктуационных воздействий. Нужно отметить, однако, что данные соотношения являются приближенными, в то время как соотношения (54), (55) являются точными.

Полученные соотношения связывают между собой три объекта: 1) коэффициенты разложения функции, стоящей в правой части феноменологического уравнения (20), которая в первом приближении совпадает с $K_1(A)$, так что

$$f_\alpha(A) \approx k_{\alpha,\,\beta}A_\beta + {}^1\!/_2 k_{\alpha,\,\beta\gamma}A_\beta A_\gamma + \cdots ; \tag{29.62}$$

2) корреляторы (59), соответствующие единовременному стационарному распределению, и 3) нестационарные флуктуационные характеристики $k_{\alpha\beta}$, $k_{\alpha\beta,\,\gamma}$, $k_{\alpha\beta\gamma}$, ..., описывающие свойства случайных воздействий ξ, входящих в уравнение Ланжевена

$$\dot{B} = K_1(B) + \xi(B,\ t).$$

Как видно из (60), (61), зная $k_{\alpha,\,\gamma}$ и $\mu_{\gamma\beta}$, можно определить $k_{\alpha\beta}$, но в отличие от случая закрытых систем, зная $k_{\alpha,\,\gamma}$, $k_{\alpha,\,\beta\gamma}$, $\mu_{\alpha\beta}$, $\mu_{\alpha\beta\gamma}$, не удается однозначно определить $k_{\alpha\beta,\,\gamma}$, $k_{\alpha\beta\gamma}$.

9. ФДС в немарковском случае. Вместо (20) в случае немарковского процесса $B(t)$ будем иметь уравнение с запаздыванием

$$\begin{aligned} \dot{B}_\alpha(t) = \chi_\alpha[B(t)] = \int \chi_{\alpha,\,\beta}(t;\ t_1)\,B_\beta(t_1)\,dt_1 + \\ + {}^1\!/_2 \int \chi_{\alpha,\,\beta\gamma}(t;\ t_1,\ t_2)\,B_\beta(t_1)\,B_\gamma(t_2)\,dt_1\,dt_2 + \cdots \end{aligned}$$

Ему соответствует уравнение Ланжевена

$$\dot{B}_\alpha(t) = \chi_\alpha[B(t)] + \zeta_\alpha(t), \tag{29.63}$$

где ζ_α — случайные функции с нулевым средним значением. В данном случае линейное соотношение, служащее обобщением соотношения (60), будет иметь вид

$$\chi_{\alpha,\,\gamma}(t,\ t')\,\mu_{\gamma\beta} + \chi_{\beta,\,\gamma}(t,\ t')\,\mu_{\gamma\alpha} = -\langle\zeta_\alpha(t),\ \zeta_\beta(t')\rangle_0$$

или

$$\Phi_{1.\,2} + \Phi_{2,\,1} = \Phi_{12}, \tag{29.64}$$

где

$$\Phi_{\alpha,\,\beta}(t,\ t') = -\chi_{\alpha,\,\gamma}(t,\ t')\,\mu_{\gamma\beta}, \quad \langle\zeta_1,\ \zeta_2\rangle_0 = \Phi_{12}.$$

Для случая, когда B_α являются частью компонент комбинированного марковского процесса $(B,\ C)$ и когда стационарное распределение $w\,(B,\ C)$ распадается на произведение:

$$w\,(B,\ C) = w\,(B)\,w\,(C), \tag{29.65}$$

формулу (64) можно доказать методом, примененным в п. 15.3. В самом деле, в данном случае выполняются равенства (15.8) при $u_{ij} = \varkappa^{-1}\mu^{-1}_{ij}$, причем $\mu_{\alpha\sigma} = \mu_{\sigma\alpha} = 0$ в силу (65). Поэтому к данному случаю применимо рассмотрение, изложенное в п. 15.3. При этом вместо (15.29) можно использовать формулу (60), записанную для комбинированного процесса.

Далее для указанного выше случая методом, примененным в п. 15.5, но, конечно, в результате более громоздких выкладок, можно, в принципе, при помощи (61) доказать соотношение

$$\Phi_{123} - \Phi_{12,\,3} - \Phi_{13,\,2} - \Phi_{23,\,1} + \Phi_{1,\,23} + \Phi_{2,\,13} + \Phi_{3,\,12} = 0 \tag{29.66}$$

типа (15.80). Здесь

$$\Phi_{1,\,23} = -\chi_{\alpha_1,\gamma}(t_1,\ t_2)\,\delta\,(t_{23})\,\mu_{\gamma\alpha_1\alpha'_3} - \chi_{\alpha_1,\gamma\delta}(t_1,\ t_2,\ t_3)\,\mu_{\gamma\alpha_2}\,\mu_{\delta\alpha_3},$$

$$\Phi_{123} = -\langle\zeta_1,\ \zeta_2,\ \zeta_3\rangle_0, \quad \Phi_{12,\,3} = \frac{\delta\,\langle\zeta_1,\ \zeta_2\rangle_B}{\delta B_\gamma\,(t_3)}\,\mu_{\gamma\alpha_3} \qquad \text{при } B = 0.$$

Стоящая в последнем равенстве функциональная производная понимается в смысле, указанном в п. 15.6. Именно, функция $\zeta_\alpha\,(B,\ t)$ берется в виде некоторого функционального выражения $F_\alpha\,[t,\ \xi\,(t),\ B\,(t)]$, скажем,

$$\zeta_\alpha(t) = \sum_\sigma \Big[\int S^{(\sigma)}_{\alpha\beta}(t;\ t')\,\xi^{(\sigma)}_\beta(t')\,dt' + \\ + \int S^{(\sigma)}_{\alpha\beta\gamma}(t;\ t',\ t'')\,\xi^{(\sigma)}_\beta(t')\,B_\gamma(t'')\,dt'\,dt''\Big], \tag{29.67}$$

где $\xi^{(\sigma)}$ — случайные функции с нулевым средним значением, а $B_\gamma\,(t)$ — независимо задаваемые (аргументные) функции. Выражение (67) еще не подставлено в (63) и корреляции между $B\,(t)$ и $\xi^{(\sigma)}\,(t)$ еще не установились. Приведенному выражению соответствует коррелятор

$$\langle\zeta_{\alpha_1}(t_1),\ \zeta_{\alpha_2}(t_2)\rangle_B = \langle F_{\alpha_1}[t_1,\ \xi,\ B]\,F_{\alpha_2}[t_2,\ \xi,\ B]\rangle_B$$

(усреднение ведется по ξ при фиксированной функции $B(t)$). Указанная функциональная производная означает производную от этого среднего:

$$\frac{\delta\langle\zeta_1,\ \zeta_2\rangle_B}{\delta B_3}=\frac{\delta}{\delta B_3}\langle F_{\alpha_1}[t_1,\ \xi,\ B]\,F_{\alpha_2}[t_2,\ \xi,\ B]\rangle_B.$$

Соотношение (66) служит немарковским обобщением соотношения (61).

§ 30. Методы расчета корреляторов вблизи неравновесных кинетических фазовых переходов в марковском случае

1. Уравнения для производных от квазиэнергии. Если коэффициенты кинетического уравнения для марковского процесса $B(t)$ известны, то соотношения (29.60), (29.61) и другие позволяют определить единовременные стационарные корреляторы (29.59). Так, решая уравнение (29.60), можно найти $\mu_{\alpha\beta}$. После этого, используя полученные значения $\mu_{\alpha\beta}$, при помощи (29.61) можно найти $\mu_{\alpha\beta\gamma}$ и т. д. При этом каждый раз приходится решать линейную систему уравнений. Нужно иметь в виду, однако, что указанные уравнения являются приближенными и их точность быстро уменьшается по мере приближения к точкам неравновесного фазового перехода, которые будут рассмотрены в дальнейшем. В критических точках и близко к ним уравнения (29.60), (29.61) и другие становятся неприменимыми. Чтобы получить уравнения, пригодные вблизи фазовых переходов, целесообразно перейти к уравнениям для производных от функции $\Psi(B)$.

Чтобы их вывести, получим сначала уравнения для производных

$$\varphi_{\alpha_1\ldots\alpha_s}=\partial^s\Phi(x)/\partial x_{\alpha_1}\ldots\partial x_{\alpha_s} \tag{30.1}$$

от функции (29.10), взятых в нулевой точке $x=0$. Оставляя в (29.58) главные члены, имеем

$$l_{\alpha,\,\beta}=-k_{\alpha,\,\gamma}\varphi_{\gamma\beta},\quad l_{\alpha,\,\beta\gamma}=-k_{\alpha,\,\sigma}\varphi_{\sigma\beta\gamma}+k_{\alpha,\,\sigma\tau}\varphi_{\sigma\beta}\varphi_{\tau\gamma}$$

и, кроме того,

$$l_{\alpha\beta}=k_{\alpha\beta},\quad l_{\alpha\beta,\,\gamma}=-k_{\alpha\beta,\,\sigma}\varphi_{\sigma\gamma},\quad l_{\alpha\beta\gamma}=k_{\alpha\beta\gamma}$$

(использованы формулы типа (29.57)). После подстановки этих равенств в (29.54) и (29.55) находим

$$k_{\alpha,\,\sigma}\varphi_{\sigma\beta}+k_{\beta,\,\sigma}\varphi_{\sigma\alpha}=\varkappa^{-1}k_{\alpha\beta}, \tag{30.2}$$

$$-3\,\{k_{\alpha,\,\sigma}\varphi_{\sigma\beta\gamma}\}_{\rm sym}+3\,\{k_{\alpha,\,\sigma\tau}\varphi_{\sigma\beta}\varphi_{\tau\gamma}\}_{\rm sym}-3\varkappa^{-1}\,\{k_{\alpha\beta,\,\sigma}\varphi_{\sigma\gamma}\}_{\rm sym}+\varkappa^{-2}k_{\alpha\beta\gamma}=0. \tag{30.3}$$

Здесь и в дальнейшем sym обозначает симметризацию по тем индексам, по которым не производится суммирование, скажем,

$$\{k_{\alpha,\,\sigma}\varphi_{\sigma\beta\gamma}\}_{\rm sym}={}^1\!/_3\,(k_{\alpha,\,\sigma}\varphi_{\sigma\beta\gamma}+k_{\beta,\,\sigma}\varphi_{\sigma\alpha\gamma}+k_{\gamma,\,\sigma}\varphi_{\sigma\alpha\beta}).$$

Введем теперь производные

$$\psi_{\alpha_1\ldots\alpha_s} = \partial^s \Psi(B)/\partial B_{\alpha_1}\ldots\partial B_{\alpha_s} \tag{30.4}$$

от квазисвободной энергии в точке $B = 0$ минимума этой функции. При малых $\varkappa$ можно считать, что функции $\Psi(B)$ и $\Phi(B)$ связаны преобразованием Лежандра

$$\Phi(x) = \Psi(B(x)) - B(x)x \quad (x(B) = \partial\Psi(B)/\partial B). \tag{30.5}$$

Эта формула асимптотически мало отличается от точной формулы связи (29.10). Из преобразования Лежандра (5) вытекает, что функции

$$\partial\Psi(B)/\partial B_\alpha = x_\alpha, \quad -\partial\Phi(x)/\partial x_\alpha = B_\alpha \tag{30.6}$$

являются взаимно обратными. Представим функции в (6) в виде ряда Тейлора, используя (1) и (4). Получаем взаимно обратные разложения

$$\psi_{\alpha\beta}B_\beta + {}^1/_2\psi_{\alpha\beta\gamma}B_\beta B_\gamma + \cdots = x_\alpha, \tag{30.7}$$

$$\varphi_{\alpha\beta}x_\beta + {}^1/_2\varphi_{\alpha\beta\gamma}x_\beta x_\gamma + \cdots = -B_\alpha. \tag{30.8}$$

Запишем (7) в форме

$$B_\beta = \psi^{-1}_{\beta\alpha}(x_\alpha - {}^1/_2\psi_{\alpha\sigma\tau}B_\sigma B_\tau - \cdots).$$

Производя итерации, отсюда получаем

$$B_\alpha = \psi^{-1}_{\alpha\rho}\left(x_\rho - {}^1/_2\psi_{\rho\sigma\tau}\psi^{-1}_{\sigma\beta}\psi^{-1}_{\tau\gamma}B_\beta B_\gamma - \cdots\right). \tag{30.9}$$

Сравнивая (9) с (8), находим

$$\|\varphi_{\alpha\beta}\| = -\|\psi_{\alpha\beta}\|^{-1}, \quad \varphi_{\alpha\beta\gamma} = \psi^{-1}_{\alpha\rho}\psi_{\rho\sigma\tau}\psi^{-1}_{\sigma\beta}\psi^{-1}_{\tau\gamma}. \tag{30.10}$$

Подставим теперь (10) в (2), (3). Это дает

$$\psi_{\alpha\gamma}k_{\gamma,\,\beta} + \psi_{\beta\gamma}k_{\gamma,\,\alpha} = -\psi_{\alpha\gamma}k^0_{\gamma\delta}\psi_{\delta\beta}, \tag{30.11}$$

$$-3\{k_{\alpha,\,\sigma}\psi^{-1}_{\sigma\rho}\psi_{\rho\tau\pi}\psi^{-1}_{\tau\beta}\psi^{-1}_{\pi\gamma}\}_{\text{sym}} + 3\{k_{\alpha,\,\sigma\tau}\psi^{-1}_{\sigma\beta}\psi^{-1}_{\tau\gamma}\}_{\text{sym}} + \\ + 3\{k^0_{\alpha\beta,\,\sigma}\psi^{-1}_{\sigma\gamma}\}_{\text{sym}} + k^0_{\alpha\beta\gamma} = 0, \tag{30.12}$$

где $k^0_{\alpha_1\ldots\alpha_m,\,\beta_1\ldots\beta_n} = \varkappa^{1-m}k_{\alpha_1\ldots\alpha_m,\,\beta_1\ldots\beta_n}$. Умножая (12) матрично на $\|\psi_{\alpha\beta}\|$, можно найти

$$3\{\psi_{\alpha\mu}k_{\mu,\,\nu}\psi^{-1}_{\nu\lambda}\psi_{\lambda\beta\gamma}\}_{\text{sym}} = 3\{\psi_{\alpha\mu}k_{\mu,\,\beta\gamma}\}_{\text{sym}} + \\ + 3\{\psi_{\alpha\mu}\psi_{\beta\nu}k^0_{\mu\nu,\,\gamma}\}_{\text{sym}} + \psi_{\alpha\mu}\psi_{\beta\nu}\psi_{\gamma\lambda}k^0_{\mu\nu\lambda}. \tag{30.13}$$

Применяя описанный метод, можно получить и третье уравнение

$$4\{\psi_{\alpha\mu}k_{\mu,\,\nu}\psi^{-1}_{\nu\lambda}\psi_{\lambda\beta\gamma\delta}\}_{\text{sym}} = 4\{\psi_{\alpha\mu}k_{\mu,\,\beta\gamma\delta}\}_{\text{sym}} + \\ + 6\{k_{\mu,\,\alpha\beta}\psi_{\mu\gamma\delta}\}_{\text{sym}} + 3\{\psi_{\alpha\beta\mu}k^0_{\mu\nu}\psi_{\nu\gamma\delta}\}_{\text{sym}} + 12\{\psi_{\alpha\mu}k^0_{\mu\nu,\,\beta}\psi_{\nu\gamma\delta}\}_{\text{sym}} + \\ + 6\{\psi_{\alpha\mu}\psi_{\beta\nu}k^0_{\mu\nu,\,\gamma\delta}\}_{\text{sym}} + 6\{\psi_{\alpha\mu}\psi_{\beta\nu}k^0_{\mu\nu\lambda}\psi_{\lambda\gamma\delta}\}_{\text{sym}} + \\ + 4\{\psi_{\alpha\mu}\psi_{\beta\nu}\psi_{\gamma\lambda}k^0_{\mu\nu\lambda,\,\delta}\}_{\text{sym}} + \psi_{\alpha\varkappa}\psi_{\beta\lambda}\psi_{\gamma\mu}\psi_{\delta\nu}k^0_{\varkappa\lambda\mu\nu}. \tag{30.14}$$

Здесь в каждом члене число перед скобками совпадает с минимальным числом членов, необходимых для симметризации по индексам α, β, γ, δ выражения, стоящего в скобках.

Следует отметить, что полученные уравнения можно вывести также из равенства (29.9).

Заметим, что в случае уравнения Фоккера—Планка и при выполнении условия потенциальности

$$\partial(K_{\alpha\gamma}^{-1}K_\gamma)/\partial B_\beta=\partial(K_{\beta\gamma}^{-1}K_\gamma)/\partial B_\alpha$$

функцию $\Psi(B)$ и производные (4) целесообразно находить не из приведенных выше уравнений, а из уравнения (29.9), которое принимает вид

$$\left(K_\alpha+\frac{1}{2\varkappa}K_{\alpha\beta}\frac{\partial\Psi}{\partial B_\beta}\right)\frac{\partial\Psi}{\partial B_\alpha}=0.$$

При условии потенциальности выражение в скобках обращается в нуль, и мы получаем

$$\partial\Psi(B)/\partial B_\alpha=-2\varkappa K_{\alpha\beta}^{-1}K_\beta(B).$$

Отсюда легко найти производные (4), а затем интегрированием и функцию $\Psi(B)$. Если к тому же $K_{\alpha\beta}$ не зависит от B, то видим, что в нелинейной области справедливо уравнение Онзагера $\langle\dot{B}_\alpha\rangle\equiv\equiv K_\alpha=-L_{\alpha\beta}\partial\Psi(B)/\partial B_\beta$ при $L_{\alpha\beta}=(2\varkappa)^{-1}K_{\alpha\beta}$. В общем случае описанное упрощение не имеет места.

2. Мультистабильность. Неравновесные кинетические фазовые переходы. Предположим, что оператор кинетического уравнения, а значит, и кинетический потенциал зависят от внешнего параметра или параметров Θ. При этом функция $\Psi(B)$, удовлетворяющая уравнению (29.9), т. е. уравнению

$$V(\partial\Psi/\partial B,\ B,\ \Theta)=0, \tag{30.15}$$

будет зависеть от Θ. В роли Θ могут выступать, скажем, внешние силы h или внешние потоки J^{ex}.

Пусть при фиксированном Θ функция $\Psi(B,\Theta)$ имеет изолированные минимумы в точках $B_1^0, \ldots, B_s^0$, которые, естественно, зависят от Θ и которые называем стабильными точками. Если указанные минимумы лежат не на границе возможных значений Θ, должны выполняться равенства

$$\partial\Psi(B,\Theta)/\partial B=0 \quad \text{при } B=B_i^0(\Theta), \quad i=1,\ldots,s. \tag{30.16}$$

Обычно условие минимальности совпадает с условием положительной определенности матрицы вторых производных

$$\partial^2\Psi(B,\Theta)/\partial B_\alpha\,\partial B_\beta=\text{пол. оп.} \tag{30.17}$$

при $B=B_i^0(\Theta)$. Если имеется несколько стабильных точек, то говорят, что имеется мультистабильность.

Когда имеется одна точка минимума, согласно результатам приложения 1 функция $\Psi(B,\Theta)$ асимптотически близка к функции (29.22). При этом в силу H-теоремы, рассмотренной в п. 29.4, она не может увеличиваться, более того, она уменьшается в нетривиальных случаях. Следовательно, отклонения $B(t) - B^0(\Theta)$ от точки минимума уменьшаются с течением времени. Поэтому функция $\Psi(B, \Theta)$ играет роль функции Ляпунова, и точка ее минимума является устойчивой. Этим объясняется термин «стабильная точка».

В случае нескольких точек минимума описанные рассуждения неприменимы, поскольку $\Psi(B)$ в этом случае сильно отличается от (29.22) даже в случае малых $\varkappa$. Чтобы распространить и на этот случай предыдущие рассуждения, следует, проведя «водоразделы» между точками минимума, разбить пространство значений B на области $E_1, \ldots, E_s$, в каждой из которых будет только одна точка минимума. Далее, следует ввести условные функции

$$\Phi_i(x) = -\varkappa \ln \int_{E_i} \exp[(Bx - \Psi(B))/\varkappa]\, dB, \quad i = 1, \ldots, s. \tag{30.18}$$

Легко видеть, что безусловная функция (29.10) связана с условными таким равенством:

$$\exp[-\Phi(x)/\varkappa] = \sum_i \exp[-\Phi_i(x)/\varkappa].$$

Введем условное стационарное распределение $w_{\text{ст}}(B \mid E_i)$, соответствующее условию попадания случайной точки B в область E_i. Оно определяется формулой

$$w_{\text{ст}}(B \mid E_i) = \exp\{[\Phi_i(0) - \Psi(B)]/\varkappa\} \quad \text{при } B \in E_i, \tag{30.19}$$

аналогичной (29.11). По аналогии с (29.22) можно ввести условные функции

$$\bar{\Psi}_i(B) = \Phi_i(x(B)) + Bx(B) \tag{30.20}$$

($B(x) = -\partial\Phi_i(x)/\partial x$). Процесс релаксации нестационарного распределения $w(B)$ к стационарному характеризуется двумя постоянными времени. Первая постоянная времени τ_1 характеризует время, в течение которого нестационарное условное распределение $w(B \mid E_i)$ переходит в стационарное условное распределение (19). Этот переход происходит гораздо быстрее, чем второй процесс, характеризующийся временем τ_2, — процесс стремления нестационарных вероятностей

$$P_i = \int_{E_i} w(B)\, dB$$

попадания точки B в область E_i к соответствующим стационарным вероятностям

$$(P_i)_{\text{ст}} = \int_{E_i} w_{\text{ст}}(B)\, dB = \exp[(\Phi(0) - \Phi_i(0))/\varkappa]$$

(использованы (29.11) и (18)). Различная длительность указанных процессов характеризуется неравенством $\tau_1 \ll \tau_2$, которое выполняется тем увереннее, чем меньше $\varkappa$, так как при малых $\varkappa$ перескоки между различными минимумами весьма редки.

Быстрый процесс превращения распределений $w(B|E_i)$ в (19) совершается так, как если бы переходов через «водоразделы», т. е. границы областей E_i, не было. Почти ничего не изменится, если на границах поставить непроницаемые перегородки. При наличии этих перегородок к условной функции (20) можно применить H-теорему из п. 29.4, согласно которой $d\overline{\Psi}_i(A)/dt \leqslant 0$. Далее, для условной функции (18) можно провести выкладки приложения 1 и, следовательно, доказать близость $\overline{\Psi}_i(A)$ к $\Psi(A)$ при $A \in E_i$. Отсюда вытекает, что $\Psi(A)$, $A \in E_i$, является функцией Ляпунова для процессов, протекающих в E_i и имеющих масштаб времени τ_1, так что точка B_i^0 минимума функции $\Psi(A)$, $A \in E_i$, является стабильной.

Будем теперь менять параметр (параметры) Θ. При этом стабильные точки могут сдвигаться. Однако возможны и другие, а именно, аномальные изменения стабильных точек: некоторые стабильные точки могут пропадать, появляться, сдваиваться, изолированные точки могут превращаться в неизолированные и т. п. Такие аномальные изменения мы называем неравновесными кинетическими фазовыми переходами; значения параметров, при которых происходит фазовый переход, называются критическими и обозначаются Θ_c. При фазовом переходе должно нарушиться условие положительной определенности (17), т. е. хотя бы для одной точки B_i^0 и хотя бы при одном векторе a должны одновременно выполняться равенства

$$\frac{\partial\Psi}{\partial B_\alpha}(B^0(\Theta_c),\ \Theta_c)=0, \quad \frac{\partial^2\Psi}{\partial B_\alpha\,\partial B_\beta}(B^0(\Theta_c),\ \Theta_c)\,a_\alpha a_\beta=0, \tag{30.21}$$

в то время как в сколь угодно малой окрестности $|\Theta-\Theta_c|<\varepsilon$ критического значения Θ_c выполняются формулы (16), (17). Второе равенство (21) означает, что хотя бы одно собственное значение матрицы вторых производных становится равным нулю.

Конечно, приведенное определение (21) фазового перехода не является самым общим, поскольку наличие, появление или исчезновение минимума при равной нулю матрице вторых производных может определяться поведением более высоких производных. Приведенное определение соответствует простому фазовому переходу. В понятие простого перехода мы также включим требование, чтобы диффузионная матрица $k_{\alpha\beta}$ была невырожденной.

Назовем фазовый переход переходом первого рода, если определяемая функцией $\Psi(B,\ \Theta)$ минимальная относительная высота «водораздела», отсчитываемая от точки минимума, стремится к нулю при $\Theta\to\Theta_c$ (при этом высота «водораздела», отсчитываемая с другой его стороны, не должна стремиться к нулю). В противном случае имеет место фазовый переход второго рода. Нетрудно понять, что при выполнении условий:

$$\text{все } \psi^c_{\alpha\beta\gamma}=0 \text{ и одновременно } \psi^c_{\alpha\beta\gamma\delta}a_\alpha a_\beta a_\gamma a_\delta>0$$

при любых ненулевых векторах a, где $\psi^c_{\alpha\beta\gamma}=\psi_{\alpha\beta\gamma}(\Theta_c)$, $\psi^c_{\alpha\beta\gamma\delta}=\psi_{\alpha\beta\gamma\delta}(\Theta_c)$, имеем фазовый переход второго рода. Если же некоторые $\psi^{c}_{\alpha\beta\gamma} \neq 0$ или $\psi^{c}_{\alpha\beta\gamma\delta} a_\alpha a_\beta a_\gamma a_\delta < 0$ хотя бы при одном ненулевом векторе a, то имеем фазовый переход первого рода. Если все $\psi^{c}_{\alpha\beta\gamma} = 0$ и все $\psi^{c}_{\alpha\beta\gamma\delta} = 0$, то тип фазового перехода определяется более высокими производными.

3. О решении уравнений, определяющих $\varphi_{\alpha\beta}$, $\psi_{\alpha\beta}$. Полученные ранее уравнения (2), (11), (13), (14) в случае мультистабильности справедливы отдельно для каждой стабильной точки B_i^0. При этом $\psi_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}$ есть производные (4) в точке $B = B_i^0$, а $\|\varphi_{\alpha\beta}\| = -\|\psi_{\alpha\beta}\|^{-1}$. Нас будут интересовать те стабильные точки, которые соответствуют фазовому переходу, т. е. в которых при критических значениях параметров справедливы равенства (21). Рассмотрим сначала уравнения (2), (11) линейно-гауссова приближения. Мы называем его так, потому что $k_{\alpha,\beta}$ определяют линейное уравнение

$$\dot{A}_\alpha = k_{\alpha,\beta} (A_\beta - B_\beta^0) \tag{30.22}$$

(см. (29.20) и (29.62)) и потому что в приближении $\Psi(B) = {}^1/_2 \psi_{\alpha\beta} (B_\alpha - B_\alpha^0)(B_\beta - B_\beta^0)$ распределение (29.2) становится гауссовым. Вместо (11) удобно рассматривать уравнение (2), поскольку оно линейно. Обозначая

$$-\|k_{\alpha,\beta}\| = A, \quad \|k^0_{\alpha\beta}\| = N, \quad -\|\varphi_{\alpha\beta}\| = H,$$

уравнение (2) можно записать в матричной форме

$$AH + HA^{\mathrm{T}} = N. \tag{30.23}$$

Заметим, что если совершить преобразование

$$A' = N^{-1/2} A N^{1/2}, \quad H' = N^{-1/2} H N^{-1/2},$$

то (23) приведется к виду

$$A'H' + H'(A')^{\mathrm{T}} = I, \tag{30.24}$$

где I — тождественная матрица. Такое преобразование можно сделать при невырожденной матрице N, причем в силу ее положительной определенности матрицу $N^{1/2}$ можно выбрать действительной.

Обозначим через α_i собственные значения матрицы A и, следовательно, матрицы A', а через λ_i — собственные значения матрицы H. Если λ_i' — собственные значения H', то по закону инерции среди λ_i и λ_i' имеется одинаковое число положительных чисел, нулей и отрицательных чисел (эти числа действительны в силу симметричности матриц H и H').

По теореме Таусски [68] (см. также [36]) при выполнении условия

$$\alpha_i + \alpha_k^* \neq 0 \text{ для любых } i, \; k = 1, \ldots, r \tag{30.25}$$

уравнение (24) (а следовательно, и (23)) имеет единственное решение, причем среди λ_i' и $\operatorname{Re} \alpha_i$, а значит, также среди λ_i и $\operatorname{Re} \alpha_i$, имеется одинаковое число положительных чисел. В силу действительности матрицы A число α_k^* является собственным значением этой матрицы, если таковым является α_k. Поэтому условие теоремы (25) можно поменять на такое условие:

$$\alpha_i + \alpha_k \neq 0 \text{ для любых } i, \; k = 1, \ldots, r. \tag{30.26}$$

Из указанной теоремы вытекает следующее. Если при движении в соответствии с (22) точка B^0 является устойчивой, так что все $\operatorname{Re}\alpha_i > 0$, и условие (25) выполнено, то матрицы H и $\|\psi_{\alpha\beta}\| = H^{-1}$ являются положительно определенными. Следовательно, выполнено условие (17). Мы видим, что данное ранее определение стабильности не противоречит прямому определению устойчивости движения, описываемого уравнением (22).

Поясним необходимость условия (25). Предположим, что матрица A приводима к диагональному виду унитарным преобразованием U:

$$U^+AU = \|\alpha_i\delta_{ik}\|$$

(при этом $U^+A^+U = \|\alpha_i^*\delta_{ik}\|$). Тогда после преобразования к новому представлению уравнение (23) примет вид

$$\alpha_i h_{ik} + h_{ik}\alpha_k^* = n_{ik}$$

($\|h_{ik}\| = U^+HU$ и т. п.). Решая это уравнение, имеем

$$h_{ik} = n_{ik}/(\alpha_i + \alpha_k^*). \tag{30.27}$$

Если условие (25) не выполнено, то некоторые элементы матрицы (27) для общей матрицы n_{ik} обращаются в бесконечность, что говорит об отсутствии решения уравнения (23). Если A не приводима к диагональному виду унитарным преобразованием, то она заведомо приводима таковым к верхней треугольной форме. После этого уравнение для элементов матрицы h_{ik} будет иметь вид $Dx = e$, где x — неизвестный вектор, состоящий из h_{ik}, e — известный вектор, состоящий из n_{ik}, D — верхняя треугольная матрица с определителем, равным $\prod\limits_{i,k=1}^{r} (\alpha_i + \alpha_k^*)$. Отсюда необходимость условия (25) очевидна.

В критической точке $\Theta = \Theta_c$ условие (25) (или (26)) не выполняется, так как при этом некоторые собственные значения становятся равными нулю или чисто мнимыми. При этом не существует решения уравнения (23), однако решение уравнения (11) должно существовать. В качестве такового следует взять предел

$$\|\psi_{\alpha,\beta}(\Theta_c)\| = \lim_{\Theta\to\Theta_c} H^{-1}(\Theta). \tag{30.28}$$

Чтобы рассмотреть этот предел несколько подробнее, предположим, что матрица A приводима к диагональному виду, т. е. при некоторой (не обязательно унитарной) матрице S имеем

$$SAS^{-1} = A_д \equiv \|\alpha_i\delta_{ik}\|$$

и, кроме того,

$$(S^т)^{-1}A^тS^т = A_д^т.$$

Подействовав на (23) слева оператором S, а справа — оператором $S^т$, при учете последних равенств получим

$$A_дSHS^т + SHS^тA_д = SNS^т.$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$b_{ik} = c_{ik}/(\alpha_i + \alpha_k),$$

где $\|b_{ik}\| = SHS^{\text{т}}$, $\|c_{ik}\| = SNS^{\text{т}}$. Оно существует в силу (26) вне критической точки. Следовательно,

$$H = S^{-1} \| c_{ik}/(\alpha_i + \alpha_k) \| (S^{\text{т}})^{-1}.$$

Отсюда находим обратную матрицу

$$\psi_{\alpha\beta} = \det{}^{-1} \| c_{ik}/(\alpha_i + \alpha_k) \| A_{ik} s_{i\alpha} s_{k\beta}, \tag{30.29}$$

где A_{ik} — алгебраические дополнения матрицы $\|c_{ik}/(\alpha_i + \alpha_k)\|$; $\|s_{ik}\| = S$. Ничто не препятствует совершить предельный переход (28), поскольку бесконечно нарастающие члены входят как в A_{ik}, так и в детерминант.

4. О решении уравнений, определяющих более высокие производные. Уравнения (13), (14) имеют такую структуру:

$$v_{\alpha\sigma}\psi_{\sigma\beta\gamma} + v_{\beta\sigma}\psi_{\sigma\alpha\gamma} + v_{\gamma\sigma}\psi_{\sigma\alpha\beta} = z_{\alpha\beta\gamma}, \tag{30.30}$$

$$v_{\alpha\sigma}\psi_{\sigma\beta\gamma\delta} + v_{\beta\sigma}\psi_{\sigma\alpha\gamma\delta} + v_{\gamma\sigma}\psi_{\sigma\alpha\beta\delta} + v_{\delta\sigma}\psi_{\sigma\alpha\beta\gamma} = z_{\alpha\beta\gamma\delta}, \tag{30.31}$$

где $v_{\alpha\sigma} = \psi_{\sigma\beta} k_{\beta,\,\gamma} \psi^{-1}_{\gamma\sigma}$, $z_{\alpha\beta}\,\ldots$ — некоторые выражения, уже полностью известные к моменту решения уравнения, в которое они входят. Заметим, что, используя (11), матрице $v_{\alpha\sigma}$ можно придать вид

$$v_{\alpha\sigma} = -k_{\sigma,\,\alpha} - \psi_{\alpha\gamma} k^0_{\gamma\sigma}. \tag{30.32}$$

Указанные уравнения образуют систему линейных уравнений, и их можно решать как таковые обычным способом. Кроме того, для решения и исследования уравнений (30), (31) можно применять метод приведения матрицы $v_{\alpha\sigma}$ к диагональному виду.

Предполагая, что матрица $v_{\alpha\sigma}$ приводима к диагональному виду некоторым преобразованием $r_{\gamma\alpha}$, имеем

$$r_{\gamma\alpha} v_{\alpha\sigma} r^{-1}_{\sigma\rho} = v_\gamma \delta_{\gamma\rho}, \tag{30.33}$$

где v_γ — собственные значения матрицы $v_{\alpha\sigma}$. Умножая (30) на $r_{\lambda\alpha}$, $r_{\mu\beta}$, $r_{\nu\gamma}$ и суммируя по α, β, γ, при учете (33) будем иметь

$$(v_\lambda + v_\mu + v_\nu)\, \psi'_{\lambda\mu\nu} = z'_{\lambda\mu\nu}, \tag{30.34}$$

где $\psi'_{\lambda\mu\nu} = r_{\lambda\alpha} r_{\mu\beta} r_{\nu\gamma} \psi_{\alpha\beta\gamma}$, $\quad z'_{\lambda\mu\nu} = r_{\lambda\alpha} r_{\mu\beta} r_{\nu\gamma} z_{\alpha\beta\gamma}$.

Решая уравнение (34), находим

$$\psi'_{\lambda\mu\nu} = z'_{\lambda\mu\nu}/(v_\lambda + v_\mu + v_\nu), \qquad \psi_{\alpha\beta\nu} = r^{-1}_{\alpha\lambda} r^{-1}_{\beta\mu} r^{-1}_{\gamma\nu} z'_{\lambda\mu\nu}/(v_\lambda + v_\mu + v_\nu).$$

Данным решением можно пользоваться, когда в критической точке $v_\lambda + v_\mu + v_\nu \neq 0$ при любых λ, μ, $\nu = 1, \ldots, r$ или когда отношение $z'_{\lambda\mu\nu}/(v_\lambda + v_\mu + v_\nu)$ остается конечным при $\Theta \to \Theta_c$.

Аналогичным способом можно найти решение уравнения (31):

$$\psi_{\alpha\beta\gamma\delta} = r^{-1}_{\alpha\lambda} r^{-1}_{\beta\mu} r^{-1}_{\gamma\nu} r^{-1}_{\delta\sigma} z'_{\lambda\mu\nu\sigma}/(v_\lambda + v_\mu + v_\nu + v_\sigma). \tag{30.35}$$

Здесь $z'_{\lambda\mu\nu\sigma} = r_{\lambda\alpha} r_{\mu\beta} r_{\nu\gamma} r_{\sigma\delta} z_{\alpha\beta\gamma\delta}$. Чтобы выражение (35) имело смысл в критической области, предполагаем, что или $v_\lambda + v_\mu + v_\nu + v_\sigma \neq 0$ при $\Theta = \Theta_c$ и при любых λ, μ, ν, σ, или отношение

$z'_{\lambda\mu\nu\sigma}/(v_\lambda + v_\mu + v_\nu + v_\sigma)$ при различных λ, μ, ν, σ не стремится к бесконечности в процессе предельного перехода $\Theta \to \Theta_c$.

Рассмотрим тот частный случай, когда второе равенство (21) справедливо при любых векторах a. Это означает, что $\psi_{\alpha\beta}(\Theta_c) = 0$. В этом случае формула (32) для критической точки дает $\|v_{\alpha\sigma}\| = -\|k_{\sigma,\alpha}\| = A^\text{т}$. Следовательно,

$$v_\alpha(\Theta_c) = \alpha_k(\Theta_c); \quad v_\lambda + v_\mu + v_\nu = \alpha_\lambda + \alpha_\mu + \alpha_\nu \text{ при } \Theta = \Theta_c;$$

$$v_\lambda + v_\mu + v_\nu + v_\sigma = \alpha_\lambda + \alpha_\mu + \alpha_\nu + \alpha_\sigma \text{ при } \Theta = \Theta_c.$$

В критической точке для некоторых собственных значений α_i должно быть справедливо равенство $\operatorname{Re}\alpha_i = 0$. Следовательно, при некоторых i и k имеем $\alpha_i + \alpha_k = 0$. Отсюда вытекает, что

$$v_\lambda + v_\mu + v_\nu + v_\sigma = \alpha_\lambda + \alpha_\mu + \alpha_\nu + \alpha_\sigma = 0$$

при $\Theta = \Theta_c$ для некоторых значений λ, μ, ν, σ. Это, однако, еще не означает обращения в бесконечность отношения $z'_{\lambda\mu\nu\sigma}/(v_\lambda + v_\mu + v_\nu + v_\sigma)$ при $\Theta = \Theta_c$, поскольку матрица $z'_{\lambda\mu\nu\sigma}$ также может обращаться в нуль при $\Theta = \Theta_c$. Во многих случаях матрица $\psi_{\alpha\beta\gamma\delta}$, определяемая равенством (14), конечна в критической точке при одновременном обращении в нуль величин $v_\lambda + v_\mu + v_\nu + v_\sigma$ и $z'_{\lambda\mu\nu\sigma}$. Пример этому читатель найдет в п. 32.6, где сумма $a + b$, обращающаяся в нуль в указанном выше случае, выпадает, поскольку ее содержит и числитель и знаменатель в (32.13).

По-видимому, возможны случаи и бесконечных значений матрицы $\psi_{\alpha\beta\gamma\delta}$ в критической точке, если ее определять по формуле (14). Последнее означает, что следует подсчитывать $\psi_{\alpha\beta\gamma\delta}(\varkappa)$ а не $[\psi_{\alpha\beta\gamma\delta}]_{\varkappa=0}$, и рассматривать квазиэнергию $\Psi(B, \varkappa)$, являющуюся также функцией от $\varkappa$ (зависимость Ψ от $\varkappa$ в данном случае является неаналитичной). Для определения $\Psi(B, \varkappa)$, а значит, и $\psi_{\alpha\beta\gamma\delta}(\varkappa)$ тогда следует использовать точное уравнение

$$V\left(-\varkappa\frac{\partial}{\partial B},\ B\right)\exp\left[-\Psi(B)/\varkappa\right] = 0 \tag{30.36}$$

вместо приближенного уравнения (29.9). Когда же указанных бесконечностей нет, то целесообразно применять описанные выше методы, более простые, чем решение уравнения (36). После того, как производные $\psi_{\alpha\beta}$, $\psi_{\alpha\beta\gamma}$, $\psi_{\alpha\beta\gamma\delta}$ найдены, можно использовать приближенную плотность распределения

$$\begin{aligned} w(B) = \text{const}\cdot\exp\Big[-\varkappa^{-1}\big(&{}^1\!/_2\psi_{\alpha\beta}\,\Delta B_\alpha\,\Delta B_\beta + \\ &+ {}^1\!/_6\psi^\text{c}_{\alpha\beta\gamma}\,\Delta B_\alpha\,\Delta B_\beta\,\Delta B_\gamma + {}^1\!/_{24}\psi^\text{c}_{\alpha\beta\gamma\delta}\Delta B_\alpha\,\Delta B_\beta\,\Delta B_\gamma\,\Delta B_\delta\big)\Big], \end{aligned} \tag{30.37}$$

$\Delta B_\alpha = B_\alpha - B^0_\alpha$, и вычислять с ее помощью корреляторы $\langle B_{\alpha_1}, \ldots, B_{\alpha_m}\rangle$ вблизи критической точки. Некоторые полученные таким путем результаты будут приведены в двух следующих параграфах.

5. О точности уравнений (29.60), (29.61). В начале п. 1 было указано, что уравнения (29.60), (29.61) становятся неприменимыми в критической точке, и поэтому в критической области нужно пользоваться уравнениями для производных от функции $\Psi(B)$. Поясним это утверждение.

Уравнения (11), (13), как видно из их вывода, эквивалентны уравнениям (2), (3), если $\varphi_{\alpha\beta}$, $\varphi_{\alpha\beta\gamma}$ и $\psi_{\alpha\beta}$, $\psi_{\alpha\beta\gamma}$ связаны формулами (10). Формулы же (10) имеют место, когда $\varphi_{\alpha\beta}$, $\varphi_{\alpha\beta\gamma}$ являются производными (в нулевой точке) от функции (5). Обозначим функцию (5) (преобразование Лежандра от $\Psi(B)$) через $\Phi_0(x)$, чтобы отличить ее от точной функции (29.10). Следовательно, условием эквивалентности уравнений (2), (3), с одной стороны, и уравнений (11) и (13) — с другой, являются равенства

$$\varphi_{\alpha\beta}=\frac{\partial^2\Phi_0(x)}{\partial x_\alpha\,\partial x_\beta},\quad \varphi_{\alpha\beta\gamma}=\frac{\partial^3\Phi_0(x)}{\partial x_\alpha\,\partial x_\beta\,\partial x_\gamma}\quad \text{при } x=0.$$

Далее, условием эквивалентности равенств (29.60), (29.61) и равенств (2), (3) являются соотношения

$$\mu_{\alpha_1\ldots\alpha_m}\equiv\langle B_{\alpha_1},\ldots,B_{\alpha_m}\rangle=-\varkappa^{m-1}\varphi_{\alpha_1\ldots\alpha_m}\equiv$$
$$\equiv-\varkappa^{m-1}\partial^m\Phi_0(x)/\partial x_{\alpha_1}\ldots\partial x_{\alpha_m}\tag{30.38}$$

при $x=0$ типа (29.13), но для приближенной функции $\Phi_0(x)$. Точные же корреляторы определяются равенствами

$$\mu_{\alpha_1\ldots\alpha_m}=-\varkappa^{m-1}\partial^m\Phi(x)/\partial x_{\alpha_1}\ldots\partial x_{\alpha_m}$$

при $x=0$. Итак, мы видим, что уравнения (29.60), (29.61) эквивалентны уравнениям (11) и (13), если приближенно справедливо (38), т. е., если разность

$$\partial^m\Phi(x)/\partial x_{\alpha_1}\ldots\partial x_{\alpha_m}-\partial^m\Phi_0(x)/\partial x_{\alpha_1}\ldots\partial x_{\alpha_m}$$

при $x=0$, $m=2$, 3 пренебрежимо мала. Чтобы исследовать величину этой разности, учтем результаты приложения 1, в котором вычислена поправка

$$\Phi(x)-\Phi_0(x)=$$
$$=\frac{\varkappa}{2}\ln\det\left\|\frac{\psi_{\alpha\beta}}{2\pi\varkappa}\right\|+\frac{\varkappa^2}{8}\psi_{\alpha\beta\gamma\delta}\psi^{-1}_{\alpha\beta}\psi^{-1}_{\gamma\delta}+O(\varkappa^4)\tag{30.39}$$

к функции $\Phi_0(x)$. Эту поправку можно рассматривать как меру разности $\Phi(x)-\Phi_0(x)$. Отбрасывая в (39) член порядка $\varkappa^2$ и производя дифференцирование, имеем

$$\frac{\partial\Phi(x)}{\partial x_\alpha}-\frac{\partial\Phi_0(x)}{\partial x_\alpha}=\frac{\varkappa}{2}\psi^{-1}_{\alpha\lambda}\psi_{\lambda\mu\nu}\psi^{-1}_{\mu\nu}+O(\varkappa^2)$$

(см. (П4.6)). Повторное дифференцирование дает

$$\frac{\partial^2\Phi(x)}{\partial x_\alpha\,\partial x_\beta}-\frac{\partial^2\Phi_0(x)}{\partial x_\alpha\,\partial x_\beta}=$$
$$=\frac{\varkappa}{2}\psi^{-1}_{\alpha\gamma}\psi^{-1}_{\beta\delta}\left(\psi_{\gamma\delta\mu\nu}-\psi_{\gamma\delta\rho}\psi^{-1}_{\rho\sigma}\psi_{\sigma\mu\nu}-\psi_{\gamma\mu\rho}\psi^{-1}_{\rho\sigma}\psi_{\sigma\nu\delta}\right)\psi^{-1}_{\mu\nu}+O(\varkappa^2).\tag{30.40}$$

По мере приближения к критической точке при $\Theta\to\Theta_c$ матрица $\psi^{-1}_{\alpha\beta}$ стремится к бесконечности. Разность (40) при этом весьма быстро возрастает до бесконечности. Еще быстрее возрастает разность более высоких производных. Это свидетельствует о том, что зависимость $\Phi(x, \varkappa)$ от $\varkappa$ при $\varkappa = 0$, $\Theta = \Theta_c$ является неаналитической. Следовательно, равенством (38) в критической области пользоваться нельзя, и уравнения (29.60), (29.61) становятся неприменимыми.

6. Пример квазиэнергии вблизи неравновесного фазового перехода. Неустойчивость Бенара. Бенар обнаружил, что в покоящейся жидкости, помещенной между двумя горизонтальными параллельными плоскостями, температуры которых T_1 и T_2 поддерживаются различными, при определенной разности температур $T_1 - T_2$ скачком возникает конвективное движение жидкости, причем вихревые конвективные потоки образуют регулярную периодическую ячеистую структуру (ячейки Бенара). Необходимым условием конвективной неустойчивости неподвижной жидкости является более высокая температура нижней плоскости. Тогда жидкость, нагреваясь от нижней плоскости, становится относительно более легкой и стремится подняться. Верхние же более холодные слои жидкости стремятся опуститься.

1) Направим ось z вверх. Пусть нижняя граница жидкости имеет координату $z = 0$, а верхняя $z = l$. Постоянный градиент температуры в жидкости запишется в виде

$$T_0(z) = T_1 - Mz, \tag{30.41}$$

причем $M > 0$; тогда $T_1 - T_2 = Ml$. Кроме того, введем малое отклонение $\vartheta(\boldsymbol{r})$ от T_0, полагая

$$T = T_0 + \vartheta. \tag{30.42}$$

Для простоты будем предполагать, что плотность жидкости совсем не зависит от давления и слабо зависит от температуры: $\rho = F(\mu T)$, где μ — малый параметр. Тогда величина β, определяемая равенством

$$\beta = -\rho^{-1}\partial\rho/\partial T, \tag{30.43}$$

будет мала, т. е. пропорциональна μ ($\beta = -\mu F'/F$), а вторую производную $\partial^2\rho/\partial T^2$ можно будет вообще не учитывать. Принимая во внимание (42) и (43), будем иметь

$$\rho = \rho_0 + (\partial\rho/\partial T)\,\vartheta = \rho_0(1 - \beta\vartheta), \tag{30.44}$$

где $\rho_0 = [\rho]_{T=T_0}$.

Возьмем за исходные уравнения уравнение Навье—Стокса с учетом поля тяжести

$$\dot{\boldsymbol{v}} + (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v} = -\rho^{-1}\nabla p + \boldsymbol{g} + \nu\nabla^2\boldsymbol{v} \tag{30.45}$$

и уравнение теплопроводности с учетом конвекции

$$\dot{T} + (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)T = \chi\nabla^2 T, \tag{30.46}$$

где χ — коэффициент теплопроводности; $\boldsymbol{g} = (0, 0, -g)$.

Если в (45) положить $\boldsymbol{v} = 0$, а также $\vartheta \equiv 0$, в силу чего ρ будет совпадать с $\rho_0 = [\rho]_{T_0} = \rho_1 (1 + \beta M z)$ (использовано (41)), то получим уравнение

$$-\nabla p_0 + \boldsymbol{g}\rho_0 = 0, \tag{30.47}$$

определяющее невозмущенное давление

$$p_0(z) = p_1 - g\rho_1 (z + {}^1/_2 \beta M z^2).$$

В силу малости β имеем $\beta\vartheta \ll 1$. Поэтому при учете (44) получаем

$$\rho^{-1} = \rho_0^{-1} (1 - \beta\vartheta)^{-1} \approx \rho_0^{-1} (1 + \beta\vartheta). \tag{30.48}$$

Используя (47), (48) и подставляя в (45) равенство $p = p_0 + p'$, которое служит определением возмущенного давления p', находим

$$\dot{\boldsymbol{v}} + (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v} = -\rho_0^{-1}\nabla p' - \rho_0^{-1}\beta\vartheta\,\nabla(p_0 + p') + \nu\nabla^2\boldsymbol{v}$$

или, если еще раз учесть (47),

$$\dot{\boldsymbol{v}} + (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\boldsymbol{v} = -\rho_0^{-1}\nabla p' - \beta\boldsymbol{g}\vartheta - \rho_0^{-1}\beta\vartheta\,\nabla p' + \nu\nabla^2\boldsymbol{v}. \tag{30.49}$$

Подставляя $T = T_1 - Mz + \vartheta$ в (46), найдем уравнение, которому удовлетворяет возмущение ϑ:

$$\dot{\vartheta} - Mv_z + (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\vartheta = \chi\nabla^2\vartheta. \tag{30.50}$$

К полученным уравнениям (49), (50) следует добавить условие несжимаемости

$$\nabla\cdot\boldsymbol{v} = 0. \tag{30.51}$$

Конечно, рассматриваемую жидкость нельзя считать полностью несжимаемой, иначе исчезнет причина неустойчивости. Именно изменение плотности, т. е. сжимаемость, привело к появлению в (49) членов с β. Однако после появления этих членов, допуская известную погрешность, уже можно принять условие несжимаемости.

2) Итак, мы получили уравнения, описывающие рассматриваемый процесс. Для решения вопроса об устойчивости и для расчета флуктуаций вокруг стабильного состояния в линейном приближении следует произвести линеаризацию уравнений (49) и (50) по $\boldsymbol{v}$, ϑ, p'.

Отбрасывая нелинейные члены, будем иметь

$$\dot{\boldsymbol{v}} = -\rho_1^{-1}\nabla p' - \beta\boldsymbol{g}\vartheta + \nu\nabla^2\boldsymbol{v}, \tag{30.52}$$

$$\dot{\vartheta} = Mv_z + \chi\nabla^2\vartheta. \tag{30.53}$$

В первом из этих уравнений мы заменили ρ_0 на ρ_1, используя неравенство $\beta M l \ll 1$.

Подействуем на обе части уравнения (52) оператором $-\nabla^{-2}\operatorname{rot}\operatorname{rot}$. Поскольку $\operatorname{rot}\operatorname{rot}\boldsymbol{a} = \nabla(\nabla\cdot\boldsymbol{a}) - \nabla^2\boldsymbol{a}$, в силу (51) будем иметь $-\nabla^{-2}\operatorname{rot}\operatorname{rot}\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}$. Получим уравнение

$$\dot{v}_z = \beta g\nabla^{-2}(\nabla_x^2 + \nabla_y^2)\,\vartheta + \nu\nabla^2 v_z, \tag{30.54}$$

если взять z-компоненту вектора $\dot{\boldsymbol{v}}$.

Коснемся граничных условий, которым должно удовлетворять решение приведенных выше уравнений. На границах $z = 0$, $z = l$ температуру $T(\boldsymbol{r})$ естественно считать стабильной, а z-компоненту скорости — нулевой. Тогда

$$\vartheta = 0, \; v_z = 0 \text{ при } z = 0 \text{ и при } z = l. \tag{30.55}$$

Далее, будем считать на границах тангенциальные напряжения P_{xz}, P_{yz}, где $P_{ij} = -\eta(\nabla_i v_j + \nabla_j v_i)$, равными нулю. Отсюда вытекает, что должны равняться нулю $\nabla_z v_x$ и $\nabla_z v_y$, а значит, и $\nabla_z(\nabla_x v_x + \nabla_y v_y)$. Используя (51), отсюда получаем условие

$$\nabla_z^2 v_z = 0 \tag{30.56}$$

при $z = 0$ и $z = l$. Граничные условия (55), (56) будут удовлетворены, если функции v_z, ϑ искать в форме

$$\begin{aligned} v_z &= B_1(x, y, t) \sin(\pi n z/l), \\ \vartheta &= B_2(x, y, t) \sin(\pi n z/l), \end{aligned} \tag{30.57}$$

где n — целое. При этом, конечно, особую роль играет значение $n = 1$, соответствующее низшей гармонике.

Удобно перейти к спектральному представлению, т. е. совершить преобразования Фурье по x и y. После этого $\nabla_x^2 + \nabla_y^2$ поменяются на $-k_1^2 - k_2^2 = -k^2$. В результате из (54), (53) получим уравнения

$$\begin{aligned} \dot{B}_1 &= \beta g k^2 [(\pi/l)^2 + k^2]^{-1} B_2 - \nu [(\pi/l)^2 + k^2] B_1 + \varkappa^{1/2} \xi_1(\boldsymbol{k}, t), \\ \dot{B}_2 &= M B_1 - \chi [(\pi/l)^2 + k^2] B_2 + \varkappa^{1/2} \xi_2(\boldsymbol{k}, t) \end{aligned} \tag{30.58}$$

($\varkappa$ — малый параметр, вектор $\boldsymbol{k}$ двумерный). Здесь учтены равенства (57) при $n = 1$ и добавлены малые флуктуации $\varkappa^{1/2}\xi_1$, $\varkappa^{1/2}\xi_2$, которые предполагаются гауссовыми, имеющими нулевое среднее значение и дельта-коррелированными по времени. При этом B_1, B_2 как функции от времени будут представлять собой марковский процесс фоккер-планковского типа.

3) В силу стационарности, однородности и дельта-коррелированности (по времени) случайных функций $\xi_1(\boldsymbol{k}, t)$, $\xi_2(\boldsymbol{k}, t)$ имеем

$$\langle \xi_i(\boldsymbol{k}, t) \xi_j^*(\boldsymbol{k}', t') \rangle = S_{ij}(\boldsymbol{k}) \delta(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') \delta(t - t'), \tag{30.59}$$

где $S_{ij}(\boldsymbol{k})$ — спектральные плотности.

Произведем разбиение плоскости $\boldsymbol{k}$ на элементарные квадратики вида $(q_{\alpha\beta})_1 \leqslant k_1 \leqslant (q_{\alpha\beta})_1 + \Delta k_1$, $(q_{\alpha\beta})_2 \leqslant k_2 \leqslant (q_{\alpha\beta})_2 + \Delta k_2$ ($\boldsymbol{q}_{\alpha\beta}$ — задаваемые разбиением точки в плоскости $\boldsymbol{k}$). Производя усреднение по элементарному квадратику, введем усредненные величины

$$\tilde{\xi}_i = \frac{1}{\Delta k_1 \Delta k_2} \int\limits_{q_1}^{q_1+\Delta k_1} \int\limits_{q_2}^{q_2+\Delta k_2} \xi_i(\boldsymbol{k}, t)\, dk_1\, dk_2,$$

$$\widetilde{B}_i = \frac{1}{\Delta k_1 \Delta k_2} \int\limits_{q_1}^{q_1+\Delta k_1} \int\limits_{q_2}^{q_2+\Delta k_2} B_i(\boldsymbol{k}, t)\, dk_1\, dk_2$$

($\boldsymbol{q} = \boldsymbol{q}_{\alpha\beta}$). Из (59) находим

$$\langle \tilde{\xi}_i(t),\ \tilde{\xi}_j^*(t') \rangle = S_{ij}(q_{\alpha\beta})(\Delta k_1 \Delta k_2)^{-1} \delta(t - t'). \qquad (30.60)$$

Для интегральных величин справедливы уравнения

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{B}}_1 &= -\nu [(\pi/l)^2 + q^2] \tilde{B}_1 + \beta g q^2 [(\pi/l)^2 + q^2]^{-1} \tilde{B}_2 + \varkappa^{1/2} \tilde{\xi}_1, \\ \dot{\tilde{B}}_2 &= M \tilde{B}_1 - \chi [(\pi/l)^2 + q^2] \tilde{B}_2 + \varkappa^{1/2} \tilde{\xi}_2, \end{aligned} \qquad (30.61)$$

аналогичные (58). Определяемые этим уравнением переменные $B_1(\boldsymbol{q})$, $B_2(\boldsymbol{q})$ ($\boldsymbol{q} = \boldsymbol{q}_{\alpha\beta}$) образуют марковский процесс, и для их плотности вероятностей можно записать уравнение Фоккера—Планка. Выражение, стоящее в правой части первого равенства (61) перед флуктуационным членом, есть не что иное, как коэффициент $K_1(\tilde{B})$ этого уравнения, а в правой части второго уравнения — коэффициент $K_2(\tilde{B})$. Отсюда находим матрицу

$$\hat{A} = -\left\| \frac{\partial K_\alpha(\tilde{B})}{\partial \tilde{B}_\beta} \right\| \equiv \begin{pmatrix} a & c \\ d & b \end{pmatrix},$$

а именно, получаем

$$\begin{aligned} a &= \nu\ [(\pi/l)^2 + q^2], \quad b = \chi\ [(\pi/l)^2 + q^2], \\ c &= -\beta g q^2\ [(\pi/l)^2 + q^2]^{-1}, \quad d = -M. \end{aligned} \qquad (30.62)$$

Тем самым определена одна из матриц, входящих в уравнение (23).

Другая матрица, $\hat{N} = \| \operatorname{Re} k_{ij}^0 \|$, связана со статистическими свойствами случайных функций $\tilde{\xi}_1$, $\tilde{\xi}_2$: $\langle \tilde{\xi}_i(t_1)\, \tilde{\xi}_j^*(t_2) \rangle = k_{ij}^0(\boldsymbol{q})\, \delta(t_{12})$. В силу (60) она равна

$$k_{ij}^0(\boldsymbol{q}) = S_{ij}(\boldsymbol{q})(\Delta k_1 \Delta k_2)^{-1}. \qquad (30.63)$$

Как и $\hat{A}$, она зависит от $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{q}_{\alpha\beta}$.

Третья входящая в (23) матрица $\hat{H} = -\|\varphi_{ij}\|$ в силу (29.16) связана с коррелятором $\langle \tilde{B}_i \tilde{B}_j^* \rangle$ по формуле $\| \operatorname{Re} \langle \hat{B}_i \hat{B}_j^* \rangle \| = \varkappa \hat{H}$. Следовательно, решая уравнение (23), можно найти указанный коррелятор. Техника решения уравнения в двухкомпонентном случае несложна и будет пояснена в п. 32.1. Применяя первую формулу (32.4), находим левый верхний элемент матрицы $\hat{H}$, а следовательно, и $\langle |\tilde{B}_1|^2 \rangle$:

$$\langle |\tilde{B}_1|^2 \rangle = {}^1\!/_2 \varkappa (a + b)^{-1} (ab - cd)^{-1} \times \\ \times \{ k_{11}^0 [b(a + b) - cd] - 2k_{12}^0 bc + k_{22}^0 c^2 \}. \qquad (30.64)$$

Рассмотрим особо множитель $(a + b)^{-1}(ab - cd)^{-1}$ последнего выражения. В силу (62) имеем

$$(a + b)^{-1}(ab - cd)^{-1} = \\ = l^6 \nu^{-1} \chi^{-1} (\nu + \chi)^{-1} [(\pi^2 + l^2 q^2)^3 - R l^2 q^2]^{-1}, \qquad (30.65)$$

где $R = \beta g M l^4/(\nu\chi)$ — число Рэлея. Этот множитель, а значит и $\langle|\widetilde{B}_1|^2\rangle$, обращается в бесконечность при значениях

$$R = (\pi^2 + l^2q^2)^3/(lq)^2 \equiv f\,(l^2q^2),$$

что свидетельствует о потере устойчивости состояния без конвекции. Минимизируя функцию $f\,(l^2q^2)$ по q^2, находим значение $q^2 = k_c^2$, при котором раньше всего теряется устойчивость, а также соответствующее этому критическое значение R_c числа Рэлея, при котором происходит неравновесный фазовый переход:

$$k_c^2 = {}^1/_2\pi^2/l^2, \quad R_c = f\,(l^2k_c^2) = (27/4)\,\pi^4 \approx 657{,}5.$$

Вследствие равенства $f\,(l^2k_c^2) - R_c = 0$ входящее в (65) выражение $(\pi^2 + l^2q^2)^3 - Rl^2q^2 = l^2q^2\,[f\,(l^2q^2) - R\,]$ можно записать так:

$$l^2q^2\,[f\,(l^2q^2) - f\,(l^2k_c^2) + R_c - R]. \tag{30.66}$$

Будем интересоваться критической областью, т. е. областью, где отклонения $R - R_c$, $q^2 - k_c^2$ малы. Используя малость $q^2 - k_c^2$, можно разложить функцию $f\,(l^2q^2)$ в ряд Тейлора в точке $l^2k_c^2$. Имеем

$$l^2q^2\,[f\,(l^2q^2) - f\,(l^2k_c^2)] = l^2k_c^2\,[f'\,(l^2k_c^2)\,l^2\,(q^2 - k_c^2) + \\ + {}^1/_2f''\,(l^2k_c^2)\,l^4\,(q^2 - k_c^2)^2] + f'\,(l^2k_c^2)\,l^4\,(q^2 - k_c^2)^2,$$

где отброшены члены порядка $(q^2 - k_c^2)^3$ и выше. В силу отмеченной ранее экстремальности функции $f\,(l^2q^2)$ в точке $l^2k_c^2$ члены с f' в стоящем справа выражении исчезают. Пренебрегая также ошибкой порядка $(q^2 - k_c^2)\cdot(R - R_c)$, заменим (66) выражением

$$l^2k_c^2\,[{}^1/_2f''l^4\,(q^2 - k_c^2)^2 + R_c - R].$$

На том же основании и при погрешности того же порядка величины в членах выражения, стоящего в (64) в фигурных скобках, можно поменять q^2 на k_c^2. В результате из (64) и (65) для критической области при указанной погрешности получим

$$\langle|\widetilde{B}_1|^2\rangle = \varkappa\,[g\,(R_c - R) + h\,(q^2 - k_c^2)^2]^{-1}\,(\Delta k_1\,\Delta k_2)^{-1}, \tag{30.67}$$

где $g = 2\nu\chi\,(\nu + \chi)\,l^{-4}k_c^2\,[S_{11}b^2 - 2S_{12}bc + S_{22}c^2\,]^{-1}_{q^2=k_c^2}$, $h = {}^1/_2f''l^4g$ — постоянные. Здесь использовано также (63) и при записи выражения, определяющего g, учтено, что $ab - cd = 0$ при $q^2 = k_c^2$ и $R = R_c$. Постоянные g, h положительны в силу положительной определенности матрицы S_{ij} (невырожденность этой матрицы предполагается).

При гауссовых шумах ξ_1, ξ_2 случайные функции $\widetilde{B}_1$, $\widetilde{B}_2$, определяемые линейными уравнениями (61), их действительные и мнимые части будут гауссовы. Учитывая одинаковую дисперсию действительной и мнимой частей $\widetilde{B}_{1r} = \operatorname{Re}\widetilde{B}_1$, $\widetilde{B}_{1i} = \operatorname{Im}\widetilde{B}_1$, а также их статистическую независимость, имеем $\langle\widetilde{B}_{1r}^2\rangle = \langle\widetilde{B}_{1i}^2\rangle = {}^1/_2\,\langle|\widetilde{B}_1|^2\rangle$. Следовательно, их совместное распределение вероятностей имеет вид

$$w\,(\widetilde{B}_{1r},\ \widetilde{B}_{1i}) = \text{const}\cdot\exp\left[-\frac{\widetilde{B}_{1r}^2 + \widetilde{B}_{1i}^2}{\langle|\widetilde{B}_1|^2\rangle}\right] = \text{const}\cdot\exp\left[-\frac{|\widetilde{B}_1|^2}{\langle|\widetilde{B}_1|^2\rangle}\right]$$

или, если сюда подставить (67),

$$w(\tilde{B}_{1r}, \ \tilde{B}_{1i}) =$$
$$= \mathrm{const}\cdot\exp\{-\varkappa^{-1}[g(R_{\mathrm{c}} - R) + h(q^2 - k_{\mathrm{c}}^2)^2]\,|\,\tilde{B}_1\,|^2\,\Delta k_1\,\Delta k_2\}. \qquad (30.68)$$

Таково распределение комплексной величины $\tilde{B}_1(\boldsymbol{q}_{\alpha\beta})$, являющейся средним от $B_1(\boldsymbol{k})$, по одному типичному элементарному квадратику в плоскости $\boldsymbol{k}$. Перейдем к вычислению совместного распределения средних по различным квадратикам.

Поскольку $B_1(-\boldsymbol{k}) = B_1^*(\boldsymbol{k})$, независимо задаваемыми величинами являются лишь значения $B_1(\boldsymbol{k})$ в полуплоскости $\boldsymbol{ks} > 0$, где $\boldsymbol{s}$ — произвольный вектор. Следовательно, нужно рассматривать совместное распределение $w\,[\tilde{B}_{1r}(\boldsymbol{q}_{\alpha\beta}),\ \tilde{B}_{1i}(\boldsymbol{q}_{\alpha\beta}),\ \boldsymbol{q}_{\alpha\beta}\boldsymbol{s} > 0]$ средних по квадратикам, лежащим лишь в одной полуплоскостн. Вычисление корреляторов показывает, что при любом конкретном виде коррелятора $\langle B_1(\boldsymbol{r})\,B_1(\boldsymbol{r}')\rangle$ случайные величины $B_{1r}(\boldsymbol{k})$, $B_{1i}(\boldsymbol{k})$ независимы от величнн $B_{1r}(\boldsymbol{k}')$, $B_{1i}(\boldsymbol{k}')$, если $\boldsymbol{k} \neq \boldsymbol{k}'$, $\boldsymbol{kk}' > 0$. Поэтому средние по различным квадратикам, лежащим в одной полуплоскости, статистически независимы и совместное распределение получается перемножением распределений типа (68):

$$w\,[\tilde{B}_{1r}(\boldsymbol{q}_{\alpha\beta}),\quad \tilde{B}_{1i}(\boldsymbol{q}_{\alpha\beta}),\quad \boldsymbol{q}_{\alpha\beta}\boldsymbol{s} > 0] =$$
$$= \mathrm{const}\cdot\exp\left\{-\frac{1}{\varkappa}\sum_{\boldsymbol{q}_{\alpha\beta}\boldsymbol{s}>0}[g(R_{\mathrm{c}} - R) + h(q_{\alpha\beta}^2 - k_{\mathrm{c}}^2)^2]\times\right.$$
$$\left.\times\,|\,\tilde{B}_1(\boldsymbol{q}_{\alpha\beta})\,|^2\,\Delta k_1\,\Delta k_2\right\}.$$

Если здесь перейти к пределу $\Delta k_1 \to 0$, $\Delta k_2 \to 0$, получим функциональное распределение

$$w\,[B_{1r}(\boldsymbol{k}),\quad B_{1i}(\boldsymbol{k}),\quad \boldsymbol{ks} > 0] =$$
$$= \mathrm{const}\cdot\exp\left\{-\frac{1}{\varkappa}\int\limits_{\boldsymbol{ks}>0}[g(R_{\mathrm{c}} - R) + h(k^2 - k_{\mathrm{c}}^2)^2]\,|\,B_1(\boldsymbol{k})\,|^2\,dk_1\,dk_2\right\} =$$
$$= \mathrm{const}\cdot\exp\left\{-\frac{1}{2\varkappa}\int[g(R - R_{\mathrm{c}}) + h(k^2 - k_{\mathrm{c}}^2)^2]\,|\,B_1(\boldsymbol{k})\,|^2\,d\boldsymbol{k}\right\},$$
$$(30.69)$$

где справа мы перешли к интегрированию по всей плоскости $\boldsymbol{k}$.

Сравнивая (69) с (29.2) при векторе $B = \{B_\alpha\}$, совпадающим с $B_1(\boldsymbol{k})$, т. е. при α, имеющим смысл $\boldsymbol{k}$, находим квазиэнергию для рассматриваемого случая:

$$\Psi\,[B_{1r}(\boldsymbol{k}),\ B_{1i}(\boldsymbol{k})] = {}^1\!/_2\int[g(R_{\mathrm{c}} - R) + h(k^2 - k_{\mathrm{c}}^2)^2]\,|\,B_1(\boldsymbol{k})\,|^2\,d\boldsymbol{k}.$$

Если от изображения Фурье $B_1(\boldsymbol{k})$ перейти к оригиналу $B_1(\boldsymbol{r})$, то квазиэнергия преобразуется к виду

$$\Psi\,[B_1(\boldsymbol{r})] = {}^1\!/_2\int\{g(R_{\mathrm{c}} - R)\,B_1^2 + h\,[(\nabla^2 + k_{\mathrm{c}}^2)\,B_1]^2\}\,d\boldsymbol{r}. \qquad (30.70)$$

Здесь $\boldsymbol{r}$ и ∇ — двумерные. Нужно иметь в виду, что приведенные выражения для квазиэнергии справедливы лишь в критической области, при $R < R_c$ и в гауссовом приближении.

4) Чтобы получить квазиэнергию, определяющую распределение вероятностей $w\ [B_1(\boldsymbol{r})]$ при $R > R_c$, нужно выйти за рамки гауссова приближения. Это приведет к тому, что к выражению (70) добавится член четвертой степени, и мы будем иметь

$$\Psi[B_1(\boldsymbol{r})] = {}^1/_2 \int \{g(R_c - R)B_1^2 + h[(\nabla^2 + k_c^2)B_1]^2\}\,d\boldsymbol{r} + \\ + \int d(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_4)\,B_1(\boldsymbol{r}_1)\ldots B_1(\boldsymbol{r}_4)\,d\boldsymbol{r}_1\ldots d\boldsymbol{r}_4. \qquad (30.71)$$

Определение функции $d(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_3, \boldsymbol{r}_4)$ более громоздко, и мы не будем этим заниматься. Укажем лишь, что функция d мало изменяется в пределах критической области, так что ее можно определить при каком-либо одном значении $R < R_c$, а затем пользоваться формулой (71) для различных R, в том числе для $R \geqslant R_c$.

При $R > R_c$ возникает стабильное конвективное движение жидкости. Соответствующая ему функция $B_1(\boldsymbol{r})$ в силу Н-теоремы, доказанной в п. 29.4, должна обращать выражение (71) в минимум. Найдем эту функцию. Минимизацию выражения (71) будем проводить в два этапа. Сначала минимизируем член

$$\frac{h}{2}\int [(\nabla^2 + k_c^2)B_1]^2\,d\boldsymbol{r} \geqslant 0.$$

Его минимизация приводит к уравнению

$$(\nabla^2 + k_c^2)B_1 = 0. \qquad (30.72)$$

Решением последнего уравнения могут быть различные функции. Приведем несколько примеров. Простым решением уравнения (72) является функция

$$B_1(\boldsymbol{r}) = A\cos(k_c\boldsymbol{nr} + \varphi_0), \qquad (30.73)$$

($|\boldsymbol{n}|^2 = 1$, A, φ_0 — постоянные), которой соответствуют системы вихрей, параллельных друг другу.

Другим примером решения является функция

$$B_1(\boldsymbol{r}) = A[\cos(k_c\boldsymbol{nr} + \varphi_1) + \cos(k_c\boldsymbol{mr} + \varphi_2)], \qquad (30.74)$$

где $\boldsymbol{n}$, $\boldsymbol{m}$ — взаимно перпендикулярные единичные векторы. Ей соответствует система квадратных ячеек, в которых идет конвекция.

В качестве третьего примера возьмем функцию

$$B_1(\boldsymbol{r}) = A[\cos k_c\boldsymbol{n}_1\cdot(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0) + \cos k_c\boldsymbol{n}_2\cdot(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0) + \cos k_c\boldsymbol{n}_3\cdot(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0)], \qquad (30.75)$$

где $\boldsymbol{n}_1$, $\boldsymbol{n}_2$, $\boldsymbol{n}_3$ — три единичных вектора, угол между которыми равен ${}^2/_3\pi$: $|\boldsymbol{n}_i\,\boldsymbol{n}_j| = {}^1/_2$, $i \neq j$. На рис. 30.1 пунктиром показаны прямые, на которых каждая из косинусоид принимает максимальные значения. Сплошные прямые линии соответствуют их минимальным (отрицательным) значениям. В точках пересечения пунктирных лиинй функция $B_1(\boldsymbol{r})$ при $A > 0$ имеет максимальное значение, равное $3A$. В этих точках и вблизи них жидкость в процессе конвекции идет вверх. На некотором расстоянии от точек максимума в любую сторону находятся участки, где жидкость идет вниз (отрицательные B_1). На рис. 30.1 показано также, как плоскость $\boldsymbol{r} = (x, y)$ разбивается на правильные шестиугольники, в каждом из которых жидкость участвует в конвекции, не выходя из него. На периферии шестиугольника жидкость движется вниз, а в центре вверх. Движеиие будет обратным, если в (75) перед A поставить знак минус. Конвекция описанного типа часто наблюдалась на опыте.

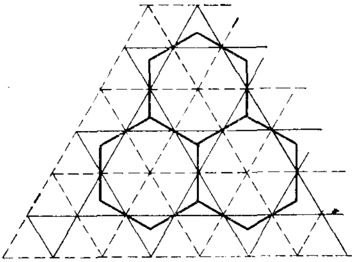

Рис. 30.1

Возможны, разумеется, и другие решения уравнения (72). Чтобы ответить на вопрос, какое из решений является более устойчивым, нужно выйти за рамки критической области и рассматривать сильно нелинейные уравнения, описывающие развитую конвекцию.

Займемся теперь минимизацией оставшегося выражения

$$\Psi[B_1(r)] = \frac{g}{2}(R_c - R)\int B_1^2\, d\boldsymbol{r} + \int d(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_4)\, B_1(\boldsymbol{r}_1) \ldots$$

$$\ldots B_1(\boldsymbol{r}_4)\, d\boldsymbol{r}_1 \ldots d\boldsymbol{r}_4,$$

подставив сначала в него равенство $B_1(\boldsymbol{r}) = A\varphi(\boldsymbol{r})$ типа (73)—(75). Эта подстановка дает

$$\Psi\,[A] = -GS\,(R - R_c)\,A^2 + DSA^4, \tag{30.76}$$

где

$$G = \frac{g}{2S}\int\limits_S \varphi^2(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r},$$

$$D = \frac{1}{S}\int\limits_S \ldots \int\limits_S d(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_4)\, \varphi(\boldsymbol{r}_1) \ldots \varphi(\boldsymbol{r}_4)\, d\boldsymbol{r}_1 \ldots d\boldsymbol{r}_4,$$

S — полная площадь слоя жидкости. Минимизация функции (76) дает $A = {}^1/_2\,(2G/D)^{1/2}\,(R - R_c)^{1/2}$. Кроме того, по формуле типа (29.2) можно получить распределение для амплитуды

$$w\,(A) = \mathrm{const}\cdot\exp\,\{\varkappa^{-1}\,[GS\,(R - R_c)\,A^2 - DSA^4]\}.$$

Оно похоже на распределение амплитуды в случае генератора ван дер Поля.

Амплитуду A можно также считать медленно меняющейся как функция от $\boldsymbol{r} = (x, y)$ (меняющейся гораздо медленнее, чем функция d и косинусоидальные функции). Тогда подстановка $B_1 = A\varphi$ и

$(\nabla^2 + k_c^2) B_1 = \varphi \nabla^2 A + 2\nabla A \cdot \nabla\varphi$ в (71) приведет к выражению

$$\Psi[A(\boldsymbol{r})] = \int \left\{ -G(R - R_c) A^2(\boldsymbol{r}) + \frac{h}{g} G (\nabla^2 A)^2 + \right.$$
$$\left. + \sum_{i,\, j=1}^{2} H_{ij} (\nabla_i A)(\nabla_j A) + DA^4 \right\} d\boldsymbol{r}. \qquad (30.77)$$

Здесь использовано, что величины

$$G = \frac{g}{2S_0} \int\limits_{S_0} \varphi^2 \, d\boldsymbol{r}, \quad D = \frac{1}{S_0} \int\limits_{S_0} d(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_4)\, \varphi(\boldsymbol{r}_1) \ldots \varphi(\boldsymbol{r}_4)\, d\boldsymbol{r}_1 \ldots d\boldsymbol{r}_4$$

слабо зависят от S_0, если только площадь S_0 не слишком мала. В (77) обозначено

$$H_{ij} = \frac{2h}{S_0} \int\limits_{S_0} \nabla_i \varphi \, \nabla_j \varphi \, d\boldsymbol{r}.$$

Для случая (73) имеем $H_{ij} = hk_c^2 n_i n_j$. Для случая (74) и (75) нетрудно получить $H_{ij} = hk_c^2 \delta_{ij}$ и $H_{ij} = {}^3/_2 hk_c^2 \delta_{ij}$ соответственно. Выражение (77) можно использовать для вычисления корреляторов флуктуаций амплитуды.

В другом варианте медленно флуктуирующими можно считать также φ_0 или φ_1, φ_2 или $\boldsymbol{r}_0$ и т. п. Возможен также и другой подход: можно представить $B_1(r)$ в виде $A\varphi + \delta B_1$ и рассчитывать статистические характеристики флуктуаций отклонения δB_1. В любом случае использованне квазиэнергии для расчета флуктуаций является удобным и эффективным.

Отметим, что в описанном выше получении следствий из стационарного распределения $w[B_1(\boldsymbol{r})] = \mathrm{const} \cdot \exp[-\Psi[B_1(\boldsymbol{r})]/\varkappa]$, где $\Psi[B_1(\boldsymbol{r})]$ определяется формулой (71), допущен ряд упрощений, оправданных при весьма малой величине $\varkappa$. Дело в том, что имеется малая критическая область значений $|R - R_c|$ порядка $\varkappa^{2/3}$, где (76) и другие формулы, полученные выше из (71), являются несправедливыми. Теория флуктуаций в этой области значительно сложнее. Однако эта область мала в силу малости $\varkappa$ и мы ее не рассматриваем.

В заключение данного пункта заметим, что квазиэнергия, характеризующая возникновение лазерного излучения, как показано в [58], в критической области имеет вид, аналогичный (71).

§ 31. Особенности флуктуаций параметров вблизи неравновесных кинетических фазовых переходов в однокомпонентном случае

1. Фазовый переход второго рода в однокомпонентном случае. Когда вектор внутренних параметров B имеет лишь одну компоненту, решение уравнений (30.11), (30.13), (30.14) тривиально. Получаем

$$\Psi_2 \equiv \psi_{11} = -2k_{1,\,1}/k_{11}^0,$$
$$\Psi_3 \equiv \psi_{111} = -\left(2/k_{11}^0\right)\left[k_{1,\,11} + \Psi_2 k_{11,\,1}^0 + {}^1/_3 \Psi_2^2 k_{111}^0\right],$$

$$\Psi_4 \equiv \psi_{1111} = -(2/k^0_{11})\,[k_{1,111} + {}^3/_2\Psi_2(k^0_{11,11} + k^0_{11,1}\Psi_3/\Psi_2) + \\ + \Psi_2\Psi_3 k^0_{111} + \Psi_2^2 k^0_{111,1} + \Psi_2^3 k^0_{1111}].$$

Вблизи фазового перехода Ψ_2 мало; опуская содержащие Ψ_2 члены, при этом можно пользоваться более простыми равенствами

$$\Psi_2 = -2k_{1,1}/k^0_{11}, \quad \Psi^c_3 = -2k_{1,11}/k^0_{11}, \\ \Psi^c_4 = -2k_{1,111}/k^0_{11} - 3k^0_{11,1}\Psi_3/k^0_{11}. \tag{31.1}$$

В данном случае фазовый переход будет являться переходом второго рода, если $\Psi^c_3 = 0$ (т. е. $k_{\mathbf{1},\mathbf{11}}(\Theta_c) = 0$) и $\Psi^c_4 > 0$. Тогда распределение вероятностей (30.37) примет вид

$$w(B) = \mathrm{const}\cdot\exp\left\{-\frac{1}{2\varkappa}\left[\Psi_2(B-B_0)^2 + \frac{1}{12}\Psi_4(B-B_0)^4\right]\right\}, \tag{31.2}$$

где $\Psi_4 = \Psi^c_4$. Производя замену переменной

$$y = (\Psi_4/12\varkappa)^{1/4}(B - B_0), \tag{31.3}$$

приведем это распределение к виду

$$w(y) = \mathrm{const}\cdot\exp(-\alpha y^2 - y^4/2), \tag{31.4}$$

где $\alpha = 3^{1/2}\varkappa^{-1/2}\Psi_4^{-1/2}\Psi_2$. Область значений параметра Θ, где

$$2\alpha \sim 1, \quad \text{т. е.} \quad (12)^{1/2}\,\Psi_2 \sim \varkappa^{1/2}\Psi_4^{1/2}, \tag{31.5}$$

назовем критической областью. В ней флуктуации параметров аномально велики, т. е. имеют тот же порядок величины, что и в самой критической точке $\Theta = \Theta_c$. В этой точке $\alpha = 0$ и распределение (4) имеет вид

$$w(y) = \mathrm{const}\cdot\exp(-y^4/2).$$

Используя его, находим

$$\langle y^2\rangle = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp(-y^4/2)\,y^2\,dy \Bigg/ \int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp(-y^4/2)\,dy = \\ = 2^{1/2}\Gamma(3/4)/\Gamma(1/4) = 0{,}478\ldots, \tag{31.6}$$

и поэтому в силу (3)

$$\langle B,\ B\rangle = (12\varkappa/\Psi_4)^{1/2}\langle y^2\rangle = 0{,}478\,(12\varkappa/\Psi_4)^{1/2} \sim \varkappa^{1/2}. \tag{31.7}$$

Вне критической области имеем

$$\langle B,\ B\rangle = \varkappa\,(d^2\Psi/dB^2)^{-1} \sim \varkappa, \tag{31.8}$$

что может быть получено при помощи гауссовой аппроксимации распределения (29.2). Дисперсия флуктуаций в критической области, по порядку равная значению (7), при малых $\varkappa$ значительно превосходит значение (8).

При помощи распределения (4) можно рассчитать поведение дисперсии

$$\langle B,\ B\rangle = (12\varkappa/\Psi_4)^{1/2}\langle y^2\rangle = \\ = (12\varkappa/\Psi_4)^{1/2}\int\limits_0^{\infty}\exp(-\alpha y^2 - y^4/2)\,y^2\,dy \Bigg/ \int\limits_0^{\infty}\exp(-\alpha y^2 - y^4/2)\,dy \tag{31.9}$$

в критической области. Используя формулу (9.241.2) справочника [11], нетрудно получить

$$\langle y^2\rangle = \int_0^\infty \exp(-\alpha x - x^2/2)\, x^{1/2}\, dx \Bigg/ \int_0^\infty \exp(-\alpha x - x^2/2)\, x^{-1/2}\, dx = \frac{D_{-3/2}(\alpha)}{2D_{-1/2}(\alpha)}, \qquad (31.10)$$

где $D_j(\alpha)$ — функции параболического цилиндра.

Зависимость $\langle y^2\rangle$ от α, рассчитанная по формуле (10), показана на рис. 31.1.

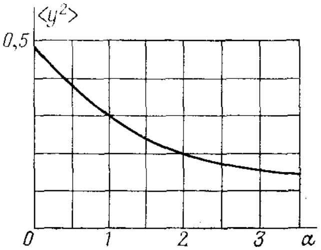

Рис. 31.1

2. Негауссовы свойства флуктуаций параметров вблизи фазового перехода второго рода. В критической области (5) флуктуации параметров не только аномально большие, но и сильно негауссовы. Важнейшими характеристиками, описывающими отклонение распределения от гауссова, в однокомпонентном случае являются коэффициенты асимметрии и эксцесса:

$$\gamma_{\text{а}} = \frac{\langle B, B, B\rangle}{\langle B, B\rangle^{3/2}}, \qquad \gamma_{\text{э}} = \frac{\langle B, B, B, B\rangle}{\langle B, B\rangle^2}. \qquad (31.11)$$

В случае распределения (2) коэффициент асимметрии равен нулю, а коэффициент эксцесса совпадает с соответствующим коэффициентом $\langle y, y, y, y\rangle/\langle y, y\rangle^2$ для величины (3). Используя формулы (1.10), нетрудно убедиться, что его можно записать в форме

$$\gamma_{\text{э}} = \langle y^4\rangle/\langle y^2\rangle^2 - 3,$$

причем

$$\langle y^4\rangle = \int_0^\infty \exp(-\alpha x - x^2/2)\, x^{3/2}\, dx \Bigg/ \int_0^\infty \exp(-\alpha x - x^2/2)\, x^{-1/2}\, dx.$$

Применяя ту же формулу, что и при вычислении (10), получаем

$$\langle y^4\rangle = {}^3/_4 D_{-5/2}(\alpha)/D_{-1/2}(\alpha) \qquad (31.12)$$

и, следовательно,

$$\gamma_{\text{э}} = 3\,\frac{D_{-5/2}(\alpha) D_{-1/2}(\alpha)}{D^2_{-3/2}(\alpha)} - 3. \qquad (31.13)$$

Для самой критической точки по аналогии с (6) нетрудно получить

$$\langle y^4\rangle = 2\Gamma({}^5/_4)/\Gamma({}^1/_4) = 0{,}5, \quad \gamma_{\text{э}} = -0{,}812.$$

Зависимость (13) $\gamma_{\text{э}}$ от α показана на рис. 31.2. Видим, что в критической области коэффициент эксцесса является величиной порядка единицы, следовательно, флуктуации сильно негауссовы.

Вне критической области, воспользовавшись формулами (29.13), можно получить

$$\gamma_э = -\varkappa \frac{d^4\Psi}{dB^4}\left(\frac{d^2\Psi}{dB^2}\right)^{-2}.$$

Отсюда видно, что $\gamma_э$ вне критической области имеет порядок $\varkappa$, что значительно меньше, чем величина, указываемая выше (предполагается, что $\varkappa \ll 1$).

Прежде чем переходить к фазовым переходам первого рода, отметим, что принятая в (2) аппроксимация

$$\Psi(B) = {}^1/_2\Psi_2(B - B_0)^2 + {}^1/_{24}\Psi_4(B - B_0)^4$$

квазисвободной энергии при $\Psi_2 = a(\Theta - \Theta_c)$ типична для феноменологической теории Ландау равновесных фазовых переходов второго рода.

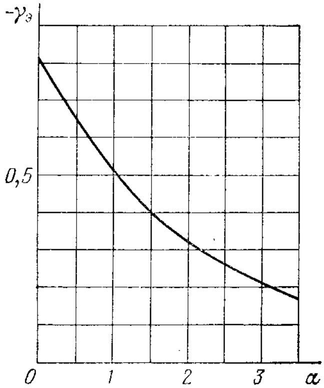

Рис. 31.2

3. Фазовый переход первого рода в однокомпонентном случае. Предположим теперь, что $\Psi_3^c \neq 0$. Тогда следует рассматривать выражение

$$\Psi(B) \approx \Psi(B_0) + {}^1/_2\Psi_2 b^2 + {}^1/_6\Psi_3 b^3 + {}^1/_{24}\Psi_4 B^4,$$

где $b = B - B_0$. Найдем точки его экстремума. Приравнивая нулю производную, получаем уравнение

$$\Psi_2 b + {}^1/_2\Psi_3 b^2 + {}^1/_6\Psi_4 b^3 = 0$$

$(\Psi_3 = \Psi_3^c,\ \Psi_4 = \Psi_4^c)$. При малом b, что связано с малостью Ψ_2 вблизи критической точки, вместо него можно взять более простое уравнение

$$\Psi_2 b + {}^1/_2\Psi_3 b^2 = 0,$$

которое имеет корни $b_1 = 0$ и $b_2 = -2\Psi_2/\Psi_3$. Функция

$$u(b) = {}^1/_2\Psi_2 b^2 + {}^1/_6\Psi_3 b^3 \qquad (31.14)$$

равна нулю при $b = 0$ и равна ${}^2/_3\Psi_2^3\Psi_3^{-2}$ при $b = -2\Psi_2/\Psi_3$. При малых b функция $u(b)$ мало отличается от $\Psi(B) - \Psi(B_0)$, поэтому высоту «водораздела» можно находить, используя $u(b)$. В точке $b = 0$ функции $u(b)$, $\Psi(B_0 + b)$ имеют локальный минимум, что соответствует метастабильному состоянию, а в точке $b = -2\Psi_2/\Psi_3 \equiv b_2$ лежит «водораздел», причем его относительная высота равна

$$\Delta u = {}^2/_3\Psi_2^3\Psi_3^{-2} > 0. \qquad (31.15)$$

Эта величина положительна, поскольку $\Psi_2 > 0$.

Чтобы метастабильное состояние, соответствующее значению $b = 0$, могло существовать более или менее долго, отношение

$$\lambda \equiv \Delta u/\varkappa = \ln\left[w(0)/w(b_2)\right], \qquad (31.16)$$

которое определяет среднее время жизни системы в этом состоянии, не должно быть слишком мало. Условно будем считать, что метастабильное состояние «достаточно устойчиво», если выполнено неравенство

$$\Delta u/\varkappa \geqslant 3,$$

и, следовательно,

$$w\,(b_2) = \exp\,(-3)\; w\,(0) \approx w\,(0)/20.$$

Конечно, вместо 3 можно было бы взять какое-либо другое число, скажем, 4 или 2,5. Тогда в нижеследующих формулах нужно было бы произвести соответствующие изменения.

Из (15) и (16) получаем, что

$$\Psi_2 = ({}^3/{}_2\varkappa\lambda)^{1/3}\,\Psi_3^{2/3}, \quad \lambda \geqslant 3.$$

Рассмотрим теперь распределение

$$w\,(b) = \mathrm{const}\cdot\exp\,\{-(2\varkappa)^{-1}\,[\Psi_2 b^2 + {}^1/{}_3\Psi_3 b^3 + {}^1/{}_{12}\Psi_4 b^4]\} \qquad (31.17)$$

типа (30.37) в критической области, определяемой условием $\lambda \sim 3$, то $\lambda > 3$. Вводя переменную

$$z = (\Psi_2/\varkappa)^{1/2}\, b\,\mathrm{sign}\,\Psi_3 = (3\lambda/2)^{1/6}\,\varkappa^{-1/3}\Psi_3^{1/3} b\,\mathrm{sign}\,\Psi_3 \qquad (31.18)$$

и используя равенство $\lambda = {}^2/{}_3\Psi_2^3\Psi_3^{-2}\varkappa^{-1}$, вместо (17) будем иметь

$$w\,(z) = \mathrm{const}\cdot\exp\,\{-{}^1/{}_2 z^2 - 3^{-1}\,(6\lambda)^{-1/2}\,z^3 -$$
$$- {}^1/{}_{24}\varkappa^{1/3}\,(2/(3\lambda))^{2/3}\,\Psi_3^{-4/3}\Psi_4 z^4\}, \qquad (31.19)$$

где малый (в силу малости $\varkappa$) член, содержащий $\varkappa^{1/3}$, можно опустить. Конечно, формулой (19) можно пользоваться только «по эту сторону от водораздела», т. е. следует полагать

$$w\,(z) = \mathrm{const}\cdot\exp\,[-{}^1/{}_2 z^2 - {}^1/{}_3\,(6\lambda)^{-1/2} z^3]$$

при $z > -(6\lambda)^{1/2}$,

$$w\,(z) = 0 \quad \text{при } z < -(6\lambda)^{1/2}.$$

Данное распределение нужно использовать для вычисления корреляторов $\langle z,\, z\rangle$, $\langle z,\, z,\, z\rangle$, $\langle z,\, z,\, z,\, z\rangle$, не зависящих от $\varkappa$ и являющихся функциями от λ. При этом удобно рассматривать интегралы

$$J_k\,(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int\limits_{-\sqrt{6\lambda}}^{\infty} z^k \exp\left(-\frac{z^2}{2} - \frac{z^3}{3\sqrt{6\lambda}}\right) dz =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int\limits_{-\sqrt{6\lambda}}^{\infty} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) z^k \left(1 - \frac{z^3}{3\sqrt{6\lambda}} + \frac{z^6}{108\lambda} - \cdots\right) dz, \qquad (31.20)$$

$$(2\pi)^{-1/2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp\,(-z^2/2)\; z^{2l}\, dz = (2l-1)!!.$$

Вычислив корреляторы от z и учитывая (18), находим корреляторы

$$\begin{aligned}\langle B, B\rangle &= \varkappa^{2/3}(2/(3\lambda))^{1/3}\Psi_3^{-2/3}\langle z, z\rangle,\\ \langle B, B, B\rangle &= \varkappa(2/(3\lambda))^{1/2}\Psi_3^{-1}\langle z, z, z\rangle,\\ \langle B, B, B, B\rangle &= \varkappa^{4/3}(2/(3\lambda))^{2/3}\Psi_3^{-4/3}\langle z, z, z, z\rangle\end{aligned} \tag{31.21}$$

исходного параметра B. Для ориентировочной оценки входящих сюда корреляторов от z приведем полученные при помощи (20) простые асимптотические формулы:

$$\begin{aligned}\langle z, z\rangle &= 1+2/(3\lambda)+O(\lambda^{-2}),\\ \langle z, z, z\rangle &= -2^{1/2}(3\lambda)^{-1/2}[1+O(\lambda^{-1})],\\ \langle z, z, z, z\rangle &= 2/\lambda+O(\lambda^{-2}),\end{aligned} \tag{31.22}$$

так что

$$\gamma_{\text{а}} = -(2/(3\lambda))^{1/2}[1+O(\lambda^{-1})], \quad \gamma_{\text{э}} = (2/\lambda)[1+O(\lambda^{-1})].$$

Конечно, при крайних значениях λ, соответствующих границе относительной стабильности, нужны более точные вычисления.

Из (21) видим, что в критической области корреляторы внутреннего параметра имеют порядок $\varkappa^{2/3}$, $\varkappa$, $\varkappa^{4/3}$ соответственно. Следовательно, в критической области флуктуации параметра B, так же, как и в случае фазового перехода второго рода, аномально велики и существенно негауссовы, хотя величина флуктуаций несколько меньше, чем в случае перехода первого рода. Оценку $\langle B, B, B, B\rangle \sim \varkappa^{4/3}$ для перехода первого рода следует сравнивать с оценкой $\langle B, B, B, B\rangle \sim \varkappa$ для перехода второго рода. Последняя вытекает из (3) и соотношения $\langle y, y, y, y\rangle \sim 1$ (см. (12)). Вне критической области корреляторы $\langle B, B\rangle$, $\langle B, B, B\rangle$, $\langle B, B, B, B\rangle$ имеют порядки $\varkappa$, $\varkappa^2$, $\varkappa^3$ соответственно.

4. Область, промежуточная между фазовыми переходами двух родов. Если значения Ψ_3 малы, а именно, имеют порядок $\varkappa^{1/4}$, а также, кроме того, $\Psi_4 > 0$, то имеет место случай, промежуточный между фазовыми переходами первого и второго родов. Область подобных значений Ψ_3 назовем промежуточной. При этом, совершая замену переменной (3), распределение

$$w(B) = \text{const}\cdot\exp\{-(2\varkappa)^{-1}[\Psi_2(B-B_0)^2 + \\ + 3^{-1}\Psi_3(B-B_0)^3 + (12)^{-1}\Psi_4(B-B_0)^4]\}$$

можно привести к виду

$$w(y) = \text{const}\cdot\exp(-\alpha y^2 - \sigma y^3 - {}^1/_2 y^4), \tag{31.23}$$

где $\sigma = {}^1/_6(12/\Psi_4)^{3/4}\varkappa^{-1/4}\Psi_3$. В данном случае средний квадрат y^2 вычисляется по формуле

$$\langle y^2\rangle = \frac{\int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp(-\alpha y^2 - \sigma y^3 - {}^1/_2 y^4)\,y^2\,dy}{\int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp(-\alpha y^2 - \sigma y^3 - {}^1/_2 y^4)\,dy},$$

более сложной, нежели (10). То же самое относится и к более высоким стационарным моментам, более сложен и подсчет коэффициентов (11). Однако, поскольку распределение (23) не зависит от $\varkappa$ явно, имеем $\langle y^2 \rangle \sim 1$; $\langle y, y, y \rangle \sim 1$, $\langle y, y, y, y \rangle \sim 1$, и из (3) немедленно вытекают оценки

$$\langle B, B \rangle \sim \varkappa^{1/2}, \quad \langle B, B, B \rangle \sim \varkappa^{3/4}, \quad \langle B, B, B, B \rangle \sim \varkappa.$$

Двойной и четверной корреляторы имеют тот же порядок, что и в случае фазового перехода второго рода, тройной же коррелятор при $\Psi_3 \neq 0$ уже не равен нулю.

5. Другая разновидность фазового перехода первого рода. Предположим теперь, что $\Psi_3 = 0$, но $\Psi_4 < 0$. Тогда вместо (14) следует рассматривать функцию

$$u\,(b) = {}^1\!/_2 \Psi_2 b^2 + {}^1\!/_{24} \Psi_4 b^4 \quad (b = B - B_0).$$

Условие ее экстремума имеет вид

$$\Psi_2 b + {}^1\!/_6 \Psi_4 b^3 = 0,$$

откуда находим

$$b_1 = 0, \; b_2 = (-6\Psi_2/\Psi_4)^{1/2}$$

и

$$\Delta u = u\,(b_2) = -{}^3\!/_2 \Psi_2^2 \Psi_4^{-1},$$

так что в соответствии с равенством $\lambda = \Delta u/\varkappa$ имеем

$$\lambda = \Delta u/\varkappa = -{}^3\!/_2 \varkappa^{-1} \Psi_2^2/\Psi_4. \tag{31.24}$$

Вводя переменную $z = (\Psi_2/\varkappa)^{1/2}\, b$, т. е.

$$z = [{}^2\!/_3\, (\lambda/\varkappa)\, |\Psi_4|]^{1/4}\, b, \tag{31.25}$$

и учитывая (24), вместо распределения $w\,(b) = \text{const} \cdot \exp\,(-u\,(B)/\varkappa)$ получим распределение

$$w\,(z) = \text{const} \cdot \exp\,[-z^2/2 + z^4/16\lambda],$$

которым следует пользоваться «по эту сторону водораздела», т. е. в диапазоне $-2\lambda^{1/2} < z < 2\lambda^{1/2}$. Моменты и корреляторы удобно вычислить при помощи интегралов

$$J_k\,(\lambda) = (2\pi)^{-1/2} \int\limits_{-2\sqrt{\lambda}}^{2\sqrt{\lambda}} z^k \exp\,(-z^2/2 + z^4/16\lambda)\, dz =$$
$$= (2\pi)^{-1/2} \int\limits_{-2\sqrt{\lambda}}^{2\sqrt{\lambda}} \exp\,(-z^2/2)\, z^k\, [1 + z^4/16\lambda + {}^1\!/_2\, (z^4/16\lambda)^2 + \cdots]\, dz. \tag{31.26}$$

Используя их, в частности, получаем

$$\langle z, z \rangle = 1 + 3/(4\lambda) + O\,(\lambda^{-2}), \quad \langle z, z, z \rangle = 0,$$

$$\langle z, z, z, z \rangle = 3/(2\lambda) + O\,(\lambda^{-2})$$

и, следовательно, в силу (25) имеем

$$\langle B,\ B\rangle = (3\varkappa/2\lambda)^{1/2}\,|\,\Psi_4\,|^{-1/2}\,[1 + 3/4\lambda + O\,(\lambda^{-2})],$$

$$\langle B,\ B,\ B\rangle = 0,\quad \langle B,\ B,\ B,\ B\rangle = -(3\varkappa/2\lambda)\,|\,\Psi_4\,|^{-1}\,(3/2\lambda + O\,(\lambda^{-2})),$$

$$\gamma_{\text{а}} = 0,\ \gamma_{\text{э}} = (6/\lambda)\ (1 + O\ (\lambda^{-1})), \tag{31.27}$$

где $\lambda > 3$. При относительно малых значениях λ, близких к границе стабильности, вычисление корреляторов при помощи (26) следует проводить с большей точностью. Величина флуктуаций и степень их негауссовости в критической области $\lambda \sim 3$ в данном случае такая же, как в случае фазового перехода второго рода, описанного в п. 1.

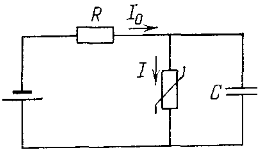

Рис. 31.3

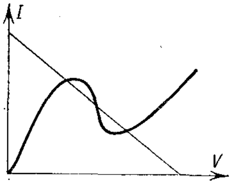

Рис. 31.4

6. Пример однокомпонентного фазового перехода: схема с туннельным диодом. Рассмотрим цепь, состоящую из источника тока, резистора R и туннельного диода, параллельно которому включен конденсатор емкостью C (рис. 31.3). Туннельный диод, как известно, имеет падающую вольт-амперную характеристику (рис. 31.4). Аппроксимируем ее многочленом

$$I = f\ (V) = d\ (V^3 - bV^2 + cV), \tag{31.28}$$

где $b,\ c,\ d > 0,\ b^2 - 3c > 0$. Экстремумы этой функции лежат в точках

$$V_1 = {}^1\!/_3\,[b - (b^2 - 3c)^{1/2}],\quad V_2 = {}^1\!/_3[b + (b^2 - 3c)^{1/2}],$$

причем первая точка соответствует локальному максимуму, а вторая — локальному минимуму.

Если через I_0 обозначить ток через сопротивление R, а через Q заряд на конденсаторе, то будем иметь уравнения

$$\mathscr{E} = RI_0 + Q/C,\ I = f\ (Q/C),\ \dot{Q} = I_0 - I,$$

описывающие указанную схему. Отсюда получаем

$$\dot{Q} = (\mathscr{E} - V)/R - f\ (V), \tag{31.29}$$

где $V = Q/C$. При учете флуктуации ξ вместо (29) следует рассматривать уравнение

$$\dot{Q} = (\mathscr{E} - V)/R - f\ (V) + \xi\ (Q,\ t)$$

или соответствующее ему кинетическое уравнение. При этом будем иметь

$$K_1\ (Q) = R^{-1}\ (\mathscr{E} - Q/C) - f\ (Q/C), \tag{31.30}$$

Стабильная точка соответствует равенствам

$$K_1(Q) = 0, \; (\mathscr{E} - V)/R = f(V).$$

При изменении $\mathscr{E}$ или R в системе возможен неравновесный фазовый переход. При этом в соответствии с (30.21) одновременно должны выполняться равенства

$$\partial\Psi/\partial B_1 = 0, \; \psi_{11} = 0. \tag{31.31}$$

Разлагая выражение в (29.9) в ряд Тейлора и отбирая члены, линейные по $B - B^0$, легко убедиться, что из равенства $(\partial\Psi/\partial B)_{B=B^0} = 0$ вытекает формула $K_1(B^0) = 0$. Второе же равенство из (31) согласно (1) эквивалентно соотношению $k_{1,1} = 0$ или $dK_1(Q)/dQ = 0$ при $\Theta = \Theta_c$. Итак, в критической точке одновременно справедливы равенства

$$K_1(B) = 0, \; dK_1(Q)/dQ = 0. \tag{31.32}$$

В силу (30) и (28) имеем

$$K_1(Q) = -d\,\{V^3 - bV^2 + [c + 1/(dR)]\,V - \mathscr{E}/(dR)\}, \; V = Q/C.$$

Это выражение можно представить в виде

$$K_1(Q) = -d\,(y^3 - 3py + 2q), \tag{31.33}$$

где

$$y = V - {}^1/_3 b, \; 3p = {}^1/_3 b^3 - c - (dR)^{-1},$$

$$q = {}^1/_6 b\,[c + (dR)^{-1}] - (b/3)^3 - \mathscr{E}\,(2dR)^{-1}.$$

Используя (33), уравнения (32) записываем в виде

$$y^3 - 3py + 2q = 0, \; y^2 - p = 0. \tag{31.34}$$

Совместное решение этих двух уравнений имеется при условии

$$p^3 = q^2. \tag{31.35}$$

Оно равно

$$y_c = q^{1/3}$$

(в чем можно убедиться подстановкой), причем при $q < 0$ корень $q^{1/3}$ понимается как $-(-q)^{1/3}$.

Первое уравнение (34) при условии (35) имеет корни

$$y_1 = y_2 = -y_3/2 = q^{1/3}. \tag{31.36}$$

Будем предполагать, что значение $p = (b/3)^2 - {}^1/_3\,[c + (dR)^{-1}] > 0$ фиксировано, а меняется $\mathscr{E}$, т. е. q. Равенство (35) дает два критических значения $q_c = \pm p^{3/2}$.

В диапазоне $-p^{3/2} < q < p^{3/2}$ возможны два стабильных значения Q, т. е. имеет место мультистабильность. Поскольку вследствие (36) имеем

$$y^3 - 3py + 2q_c = (y - y_c)^2\,(y + 2y_c),$$

первое уравнение (34) при произвольных q можно записать в виде

$$(y - y_c)^2\,(y + 2y_c) + 2\,(q - q_c) = 0. \tag{31.37}$$

Вблизи критической точки множитель $y + 2y_c$ можно поменять на $3y_c$ и из (37) получить

$$3y_c (y - y_c)^2 = 2 (q_c - q) \tag{31.38}$$

$(y_c = q_c^{1/3})$. Уравнение $K_1(Q) = 0$, принимающее вид первого равенства (34) и (38), определяет стабильную точку y_0 или стабильное значение $Q_0 = CV_0 = C(y_0 + b/3)$. Из (38) получаем

$$y_0 = y_c + [2(q_c - q)/3y_c]^{1/2}. \tag{31.39}$$

Учитывая равенство (33), где $y = Q/C - b/3$, нетрудно найти значение $k_{1,1} = dK_1/dQ$ в стабильной точке y_0:

$$k_{1,\,1} = C^{-1}\, dK_1/dy = -3dC^{-1} \left(y_0^2 - p\right) \approx -6dC^{-1} y_c (y_0 - y_c).$$

При помощи (39) получаем

$$k_{1,\,1} = -2\sqrt{6} dC^{-1}\, y_c^{1/2} \,|\, q_c - q \,|^{1/2}. \tag{31.40}$$

Нетрудно найти также и более высокие производные:

$$k_{1,\,11} = -6dC^{-2} y_c, \quad k_{1,\,111} = -6dC^{-3}. \tag{31.41}$$

Зная указанные производные (40), (41), по формулам (1), где k_{11}^0, $k_{11,\,1}^0$ определяются свойствами шумов, нетрудно найти значения Ψ_2, Ψ_3, Ψ_4. В данном примере $\Psi_3 \neq 0$, поэтому имеет место фазовый переход первого рода, описанный в п. 3, и можно применять приведенные там формулы.

Если $\mathscr{E} = 0$, то имеется единственное стабильное значение $Q = 0$, соответствующее термодинамическому равновесию. По мере увеличения $\mathscr{E}$ при выполнении условия

$$\mathscr{E}/(2\, dR) < (b/6)\, [c + 1/(dR)] - (b/3)^3 - p^{3/2}, \quad \text{т. е.} \quad q > p^{3/2},$$

стабильное значение смещается, но остается единственным. Это множество стабильных значений можно назвать равновесной ветвью. При критическом значении

$$\mathscr{E}_{c1} = 2\, dK\, \{(b/6)\, [c + 1/(dR)] - (b/3)^3 - p^{3/2}\}, \quad \text{т. е.} \quad q = p^{3/2},$$

появляется второе устойчивое стабильное значение $Q = C\,(y_c + b/3)$, $y_c = q^{1/3}$, дающее начало неравновесной ветви. В диапазоне

$$\frac{b}{6}\left(c + \frac{1}{dR}\right) - \left(\frac{b}{3}\right)^3 - p^{3/2} < \frac{\mathscr{E}}{2\, dR} < \frac{b}{6}\left(c + \frac{1}{dR}\right) - \left(\frac{b}{3}\right)^3 + p^{3/2},$$
$$\text{т. е.} \quad -p^{3/2} < q < p^{3/2},$$

имеется как равновесная, так и неравновесная ветвь. При втором критическом значении

$$\mathscr{E}_{c2} = 2\, dR\, \{(b/c)\, [c + 1/(dR)] - (b/3)^3 + p^{3/2}\}, \ \text{т. е.} \ q = -p^{3/2},$$

равновесная ветвь пропадает, и при $\mathscr{E} > \mathscr{E}_{c2}$ остается только неравновесная ветвь. Наличие равновесной и неравновесной ветвей устойчивых состояний характерно для многих неравновесных систем.

7. Колебательный двухкомпонентный случай, сводящийся к однокомпонентному. Если вектор B внутренних параметров имеет две компоненты B_1, B_2, то система в пренебрежении флуктуациями описывается уравнениями

$$\dot{x} = ax + cy + f_1(x, y), \quad \dot{y} = dx + by + f_2(x, y), \tag{31.42}$$

где $x = B_1 - B_1^0$, $y = B_2 - B_2^0$, f_1, f_2 обозначают нелинейные по x, y члены. При двухкомпонентном фазовом переходе возможны такие частные случаи: 1) матрица

$$-A = \| k_{\alpha,\beta} \| = \begin{pmatrix} a & c \\ d & b \end{pmatrix} \tag{31.43}$$

в критической точке $\Theta = \Theta_c$ может иметь одно нулевое и одно ненулевое собственное значение, 2) матрица A может иметь два нулевых собственных значения и 3) матрица A может иметь два чисто мнимых собственных значения

$$\alpha_1(\Theta_c) = i\omega, \alpha_2(\Theta_c) = -i\omega \quad (\omega \neq 0).$$

В этом случае $a + b = 0$, $\omega^2 = -a^2 - cd > 0$.

Именно этот последний случай, называемый нами колебательным, мы здесь и рассмотрим.

В критической точке уравнения (42), если в них отбросить нелинейные члены, имеют решение

$$x(t) = x_0 \cos \omega t + \omega^{-1}(ax_0 + cy_0) \sin \omega t,$$

$$y(t) = \omega^{-1}(dx_0 - ay_0) \sin \omega t + y_0 \cos \omega t, \tag{31.44}$$

что можно проверить непосредственной подстановкой. Здесь x_0, y_0 — значения $x(t)$, $y(t)$ в начальный момент времени $t = 0$.

В силу неравенства $-cd > a^2$ коэффициенты c и d должны иметь разные знаки. Для определенности предположим, что $c > 0$. В противном случае можно переобозначить x и y, при этом c поменяется на d и наоборот, а a — на b. Введем функцию

$$E = cy^2 + (a - b)xy - dx^2. \tag{31.45}$$

Вычисляя ее производную по времени с использованием (42), нетрудно найти

$$\dot{E} = (a + b)E + [(a - b)y - 2dx] f_1 + [(a - b)x + 2cy] f_2. \tag{31.46}$$

Согласно этому равенству вблизи критической точки при малых x, y функция E медленно меняется по сравнению с x и y. В самом деле, вблизи критической точки $a + b$ близко к нулю, а f_1, f_2 много меньше, чем ax, cy, dx, by, в силу малости x и y. Следовательно, в этом случае можно применить метод медленно меняющейся амплитуды. Амплитуду A можно определить, скажем, равенством

$$E = cA^2 = (\gamma A)^2, \tag{31.47}$$

где $\gamma = c^{1/2}$. В качестве начального момента времени $t = 0$ возьмем момент, в который координата x равна нулю ($x_0 = 0$).

Тогда из (45) и (47) получаем, что начальное значение амплитуды совпадает с y_0. В приближении, соответствующем равенствам (44), амплитуда постоянна. Поскольку $x_0 = 0$, $y_0 = A$, эти равенства можно записать так:

$$x(t) = (c/\omega) A \sin \omega t,$$
$$y(t) = A [\cos \omega t - (a/\omega) \sin \omega t]. \quad (31.48)$$

При более точном рассмотрении, соответствующем уравнению (46), вместо (48) следует брать равенства

$$x(t) = c\omega^{-1} A(t) \sin(\omega t + \varphi), \quad (31.49)$$
$$y(t) = A(t) [\cos(\omega t + \varphi) - a\omega^{-1} \sin(\omega t + \varphi)],$$

где $A(t)$ и $\varphi(t)$ — медленно меняющиеся амплитуда и фаза.

Учитывая (47), уравнение (46), где в квадратных скобках $a - b$ вблизи критической точки можно заменить на $2a$, приведем к виду

$$\dot{A} = {}^1/_2 (a + b) A + A^{-1}c^{-1} (ay - dx) f_1(x, y) +$$
$$+ A^{-1} (ac^{-1}x + y) f_2(x, y). \quad (31.50)$$

Здесь в качестве x, y следует подставить выражения (49).

Используя (49), нетрудно получить

$$\operatorname{tg}(\omega t + \varphi) = \omega x/(cy + ax),$$
$$\omega t + \varphi = \operatorname{arctg} [\omega x/(cy + ax)].$$

Учитывая последнее равенство и уравнения (42), нетрудно получить также уравнение для фазы

$$\dot{\varphi} = \omega [cA^2 + (a + b) xy]^{-1} \times$$
$$\times [-(a + b) xy + yf_1(x, y) - xf_2(x, y)]. \quad (31.51)$$

Уравнения типа (50) и (51), взятые после подстановки (49), хорошо известны в теории нелинейных колебаний, близких к гармоническим. В этой теории разработаны методы получения из них безвибрационных уравнений для амплитуды и фазы в различных приближениях (см., например, [2]). В первом приближении для получения уравнения для амплитуды достаточно подставить (49) в (50) и произвести усреднение правой части за период $T_0 = 2\pi/\omega$. Это дает

$$\dot{A} = {}^1/_2 (a + b) A + g(A), \quad (31.52)$$

где

$$g(A) = (cT_0A)^{-1} \int_0^T [(ay - dx) f_1(x, y) + (ax + cy) f_2(x, y)] \, dt. \quad (31.53)$$

Здесь в процессе интегрирования амплитуда A считается постоянной. Функция (53) содержит нелинейные по A члены, причем $g(-A) = g(A)$. При учете флуктуационных воздействий вместо (42) следует брать уравнения

$$\dot{x} = ax + cy + f_1(x, y) + \xi(t),$$
$$\dot{y} = dx + by + f_2(x, y) + \eta(t) \quad (31.54)$$

($\langle\xi\rangle = \langle\eta\rangle = 0$). При этом вместо (52) будем иметь

$$\dot{A} = {}^1/_2\,(a + b)\,A + g\,(A) + \zeta\,(t), \tag{31.55}$$

где

$$\begin{aligned} \zeta\,(t) &= (cA)^{-1}\,[(ay - dx)\,\xi + (ax + cy)\,\eta] = \\ &= c^{-1}\,(a\cos\Phi - \omega\sin\Phi)\,\xi\,(t) + \eta\,(t)\cos\Phi \end{aligned} \tag{31.56}$$

($\Phi = \omega t + \varphi$) (использовано (49)). Коррелятор случайной функции $\zeta\,(t)$ также можно усреднить за период. В некоторых случаях для вывода уравнения (52) или (55) могут потребоваться более высокие приближения.

Благодаря переходу от уравнений (54) к (55) двухкомпонентный фазовый переход свелся к однокомпонентному. Род фазового перехода определяется знаком функции $g\,(A)$ при малых A; если $g\,(A) < 0$ при очень малых A, то фазовый переход является переходом второго рода (это соответствует мягкому возбуждению автоколебаний); если $g\,(A) > 0$, то будем иметь фазовый переход первого рода (жесткое возбуждение автоколебаний). В первом из этих случаев при помощи уравнения (55), полученного для малых амплитуд, можно исследовать не только переход от отсутствия колебаний к автоколебаниям, но и обратный переход от наличия автоколебаний к их отсутствию.

В заключение этого пункта отметим, что, строго говоря, среднее значение шума ζ в (55) не равно нулю вследствие корреляций между амплитудой и фазой в выражении (56) (а именно, имеем $\langle\zeta\rangle = \mathrm{const}\cdot A^{-1}$). Чтобы избавиться от этого члена, следует полагать $w\,(A) = \mathrm{const}\cdot A\exp\,(-\Psi\,(A)/\varkappa)$ вместо равенства $w\,(A) = \mathrm{const}\cdot\exp\,(-\Psi\,(A)/\varkappa)$. Поскольку учет $\langle\zeta\rangle$ не вносит принципиальных изменений, этим средним можно пренебречь.

8. Пример колебательного фазового перехода — брюсселятор. В качестве примера рассмотрим трехмолекулярную автокаталитическую химическую реакцию. Пусть в условиях открытой системы протекают такие реакции:

$$\begin{gathered} \mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{X}, \quad \mathrm{B} + \mathrm{X} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} \mathrm{Y} + \mathrm{D}, \\ 2X + \mathrm{Y} \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} 3\mathrm{X}, \quad \mathrm{X} \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} \mathrm{G}, \end{gathered} \tag{31.57}$$

где A, B, X, Y, D, G обозначают химические символы реагентов. Предположим, что причиной неравновесности является быстрое и непрерывное удаление продуктов реакций D и G. Поэтому константы реакций k_{-2}, k_{-4} можно положить равными нулю. Кроме того, для упрощения уравнений реакций целесообразно положить $k_{-1} = k_{-3} = 0$. Тогда реакции (57) будут описываться уравнениями

$$\begin{aligned} d\,[\mathrm{X}]/dt &= k_1\,[\mathrm{A}] - (k_2\,[\mathrm{B}] + k_4)\,[\mathrm{X}] + k_3\,[\mathrm{X}]^2\,[\mathrm{Y}], \\ d\,[\mathrm{Y}]/dt &= k_2\,[\mathrm{B}]\,[\mathrm{X}] - k_3\,[\mathrm{X}]^2\,[\mathrm{Y}], \end{aligned} \tag{31.58}$$

являющимися частным случаем уравнений (8.4). Здесь буквы в квадратных скобках обозначают молярные концентрации. Описанная модель получила название брюсселятора, так как была предложена учеными брюссельской школы.

Вводя обозначения

$$B_1 = (k_3/k_4)^{1/2}\,[\mathrm{X}], \quad B_2 = (k_3/k_4)^{1/2}\,[\mathrm{Y}],$$
$$m = (k_2/k_4)\,[\mathrm{B}], \quad n = k_1\left(k_3/k_4^3\right)^{1/2}[\mathrm{A}], \quad \tau = k_4 t, \tag{31.59}$$

уравнения (58) можно привести к виду

$$dB_1/d\tau = n - (m+1)\,B_1 + B_1^2 B_2, \quad dB_2/d\tau = mB_1 - B_1^2 B_2. \tag{31.60}$$

Приравнивая нулю правые части, находим стационарную точку B^0:

$$B_1^0 = n, \quad B_2^0 = m/n. \tag{31.61}$$

Обозначая $x = B_1 - B_1^0$, $y = B_2 - B_2^0$ и подставляя равенства $B_1 = n + x$, $B_2 = m/n + y$ в (60), получаем

$$\dot{x} = (m-1)\,x + n^2 y + [(m/n)\,x^2 + 2nxy + x^2 y],$$
$$\dot{y} = -mx - n^2 y - [(m/n)\,x^2 + 2nxy + x^2 y],$$

где точка обозначает производную по τ. Полученные уравнения служат конкретизацией уравнений (42); в квадратных скобках стоят нелинейные члены, образующие в сумме f_1 и f_2. Итак, в данном случае имеем

$$a = m - 1, \ b = -n^2, \ c = n^2 > 0, \ d = -m.$$

Собственные значения матрицы (43) таковы:

$$\alpha_{1,2} = {}^1/_2\,(m - 1 - n^2) \pm i\,[n^2 - ({}^1/_2\,(m - 1 - n^2))^2]^{1/2}.$$

Отсюда видим, что критическая точка соответствует равенству

$$m - 1 - n^2 = 0,$$

и в ней $\alpha_{1,2} = \pm i\omega$, $\omega = n\,(2n^2 + 1)^{1/2}$. При $m - 1 - n^2 < 0$ стационарная точка (61) является устойчивой; при $m - 1 - n^2 > 0$ она неустойчива. Потеря устойчивости соответствует рассмотренному в предыдущем параграфе колебательному фазовому переходу.

В соответствии с (45) и (47) амплитуду колебаний можно определить формулой

$$A^2 = y^2 + n^{-2}\,(n^2 + m - 1)\,xy + n^{-2} m x^2 \approx$$
$$\approx y^2 + 2xy + (1 + n^{-2})\,x^2.$$

При этом уравнение (50) примет вид

$$\dot{A} = \frac{m - 1 - n^2}{2}\,A + \frac{x}{n^2 A}\left(\frac{m}{n}\,x^2 + 2nxy + x^2 y\right).$$

Сюда в правую часть следует подставить (48), т. е.

$$x = n^2 \omega^{-1} A \sin \omega t,$$
$$y = A\,[\cos \omega t - ((m-1)/\omega)\,\sin \omega t] \approx A\,(\cos \omega t - n^2 \omega^{-1} \sin \omega t),$$

и произвести усреднение за период. При этом члены $(m/n)\,x^2 + 2nxy$ не окажут влияния на результат усреднения. Усреднять за период следует выражение

$$(n^2A)^{-1}\,x^3y = n^4\omega^{-3}A^3\,\sin^3\omega t\,(\cos\omega t - n^2\,\omega^{-1}\sin\omega t).$$

Его среднее равно—(3/8) n^2A^3. Поэтому уравнение (55) принимает вид

$$\dot{A} = \frac{m-1-n^2}{2}\,A - \frac{3}{8}\,n^6\omega^{-4}A^3 + \zeta.$$

Предположим, что коррелятор $\langle\zeta(t_1),\ \zeta(t_2)\rangle$ после усреднения за период имеет вид

$$\langle\zeta(t_1),\ \zeta(t_2)\rangle = \varkappa N\delta(t_1 - t_2), \tag{31.62}$$

где N — положительная постоянная. Тогда, решая стационарное уравнение Фоккера—Планка или уравнение (30.15), получим

$$w(A) = \mathrm{const}\cdot\exp\left[-\frac{1}{\varkappa N}\left(\frac{n^2-m+1}{2}\,A^2 + \frac{3}{16}\,n^6\omega^{-4}A^4\right)\right],$$

т. е. $\Psi_2 = (n^2 - m + 1)\,(N)^{-1}$, $\Psi_3 = 0$, $\Psi_4 = 9n_c^6/(2N\omega^4)$. В роли параметра Θ может выступать m или n (в последнем случае $\Psi_2 = 2\,(n - n_c)n_cN$. Данный фазовый переход является переходом второго рода, описанным в п. 1; для него справедливы формулы (7), (9), (12).

При $n^2 - m + 1 < 0$, но не слишком далеко от критической точки, стабильная точка A_0 определяется из условия

$$N\,\partial\Psi\,(A)/\partial A = (n^2 - m + 1)\,A + {}^3/_4 n^6\omega^{-4}A^3 = 0,$$

т. е. равна $A_0 = 2\cdot 3^{-1/2}n^{-3}\,\omega^2(m - 1 - n^2)^{1/2}$. Производя разложение в этой точке, имеем

$$w\,(A) = \mathrm{const}\cdot\exp\{-(\varkappa N)^{-1}\,[(m - 1 - n^2)\,(A - A_0)^2 + {}+ {}^3/_4 n^6\omega^{-4}A_0\,(A - A_0)^3 + {}^3/_{16} n^6\omega^{-4}\,(A - A_0)^4]\}.$$

Следовательно, распределение типа (30.37), описывающее устойчивость колебательного режима, имеет вид

$$w\,(A) = \mathrm{const}\cdot\exp\{-(2\varkappa)^{-1}\,[\Psi_2\,(n)\,(A - A_0)^2 + {}+ {}^1/_3\Psi_3\,(n_c)\,(A - A_0)^3 + {}^1/_{12}\Psi_4\,(n_c)\,(A - A_0)^4]\},$$

где $\Psi_2(n) = 4\,(n_c - n)n_c/N$, $\Psi_3(n_c) = 0$, $\Psi_4(n_c) = 9n_c^6/(2N\omega^4)$.

Видим, что исчезновение колебательного режима также является фазовым переходом второго рода типа перехода, описанного в п. 1.

Для данного примера нетрудно рассчитать и величину константы N в (62), описывающей интенсивность флуктуационных воздействий. Флуктуационные уравнения имеют вид

$$d\,[\mathrm{X}]/dt = \ldots + \xi_0\,(t),\ d\,[\mathrm{Y}]/dt = \ldots + \eta_0\,(t),$$

где точки обозначают члены, выписанные в (58). Поскольку шумы ξ_0, η_0 в данном случае носят чисто дробовый характер, учитывая (57), имеем

$$\begin{aligned}&\langle\xi_0(t_1)\,\xi_0(t_2)\rangle=\\&\qquad=(N_AV)^{-1}\{k_1[\mathrm{A}]+(k_2[\mathrm{B}]+k_4)[\mathrm{X}]+k_3[\mathrm{X}]^2[\mathrm{Y}]\}\,\delta(t_{12}),\\&\langle\eta_0(t_1)\,\eta_0(t_2)\rangle=\\&\quad=-\langle\xi_0(t_1)\,\eta_0(t_2)\rangle=(N_AV)^{-1}\{k_2[\mathrm{B}][\mathrm{X}]+k_3[\mathrm{X}]^2[\mathrm{Y}]\}\,\delta(t_{12}).\end{aligned}\tag{31.63}$$

Здесь все члены в правой части взяты со знаком $+$, поскольку дробовые шумы при встречных потоках складываются. Множитель $(N_AV)^{-1}$ появился по той причине, что $[\mathrm{X}]$, $[\mathrm{Y}]$ есть молярные концентрации и при появлении или исчезновении одной молекулы они изменяются на величину $\pm(N_AV)^{-1}$.

Учитывая равенства (59), (61), из (63) находим корреляторы шумов ξ, η, входящих в (54), как функции времени $\tau=k_4t$:

$$\begin{aligned}&\langle\xi(\tau_1),\ \xi(\tau_2)\rangle=2\,\frac{k_1k_3k_4^2}{N_AV}\left(1+\frac{k_2}{k_4}[\mathrm{B}]\right)[\mathrm{A}]\,\delta(\tau_{12}),\\&\langle\eta(\tau_1),\ \eta(\tau_2)\rangle=-\langle\xi(\tau_1),\ \eta(\tau_2)\rangle=\\&\qquad\qquad=(N_AV)^{-1}\,k_1k_3k_4^2(1+2k_2k_4^{-1}[B])[A]\,\delta(\tau_{12}).\end{aligned}\tag{31.64}$$

Конкретизируя равеиство (56), имеем

$$\zeta=\xi\,(\omega^{-1}\sin\omega\tau+\cos\omega\tau)+\eta\cos\omega\tau.$$

Отсюда при учете (64) нетрудно получить (62), где

$$\varkappa N={}^1/_2(N_AV)^{-1}\,k_1k_3k_4^2\{1+2\omega^{-2}(1+k_2k_4^{-1}[B])\}\,[A].$$

В роли малого параметра $\varkappa$ в данном случае выступает $(N_AV)^{-1}$ или некоторая пропорциональная величина. Если на систему действуют внешние флуктуационные воздействия, параметр $\varkappa$ может быть и больше.

§ 32. Флуктуации параметров вблизи двухкомпонентного фазового перехода

1. Определение матрицы $\psi_{\alpha\beta}$. В двухкомпонентном случае для исследования особенностей флуктуаций параметров при неравновесном фазовом переходе также могут быть применены методы, рассмотренные в §§ 30 и 31.

При двухкомпонентном векторе $B=(B_1,\ B_2)$ матрица $\psi_{\alpha\beta}$ имеет три независимых элемента, матрица $\psi_{\alpha\beta\gamma}$ — четыре, а матрица $\psi_{\alpha\beta\gamma\delta}$ — пять. Обозначим их так:

$$\begin{gathered}\Psi_{20}=\psi_{11},\quad \Psi_{11}=\psi_{12}=\psi_{21},\quad \Psi_{02}=\psi_{22};\\ \Psi_{30}=\psi_{111},\quad \Psi_{21}=\psi_{112},\quad \Psi_{12}=\psi_{122},\quad \Psi_{02}=\psi_{222};\\ \Psi_{40}=\psi_{1111},\quad \Psi_{31}=\psi_{1112},\quad \Psi_{22}=\psi_{1122},\quad \Psi_{13}=\psi_{1222},\quad \Psi_{04}=\psi_{2222}.\end{gathered}\tag{32.1}$$

Матрица

$$\|\psi_{\alpha\beta}\| = \begin{pmatrix} \Psi_{20} & \Psi_{11} \\ \Psi_{11} & \Psi_{02} \end{pmatrix} = H^{-1} \qquad (32.2)$$

определяется из уравнений (30.11), которые эквивалентны системе линейных уравнений (30.23). Введем обозначения элементов матриц, входящих в (30.23):

$$A = -\|k_{\alpha,\,\beta}\| = \begin{pmatrix} a & c \\ d & b \end{pmatrix}, \quad H = \begin{pmatrix} k & y \\ y & z \end{pmatrix}, \quad N = \|k^0_{\mu\nu}\| = \begin{pmatrix} 2\alpha & \beta \\ \beta & 2\gamma \end{pmatrix}. \qquad (32.3)$$

Подставляя (3) в (30.23), получаем систему из трех уравнений:

$$\begin{aligned} &ax + cy = \alpha, \\ &dx + (a+b)\,y + cz = \beta, \\ &dy + bz = \gamma, \end{aligned} \qquad \begin{pmatrix} a & c & 0 \\ d & a+b & c \\ 0 & d & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix}.$$

Решая ее, находим

$$\begin{aligned} x &= \Delta^{-1}\,\{\alpha\,[b\,(a+b) - cd] - \beta bc + \gamma c^2\}, \\ y &= -\Delta^{-1}\,(\alpha bd - \beta ab + \gamma ac), \qquad (32.4) \\ z &= \Delta^{-1}\,\{\alpha d^2 - \beta ad + \gamma\,[a\,(a+b) - cd]\}, \end{aligned}$$

где

$$\Delta = (a+b)\,(ab - cd). \qquad (32.5)$$

Перейдем от H к обратной матрице

$$\|\psi_{\alpha\beta}\| = \begin{pmatrix} \Psi_{20} & \Psi_{11} \\ \Psi_{11} & \Psi_{02} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x & y \\ y & z \end{pmatrix}^{-1} = (xz - y^2)^{-1} \begin{pmatrix} z & -y \\ -y & x \end{pmatrix}.$$

Используя (4), нетрудно получить

$$\begin{aligned} \Psi_{20} &= (a+b)\,G^{-1}\,\{\alpha d^2 - \beta ad + \gamma\,[a\,(a+b) - cd]\}, \\ \Psi_{11} &= (a+b)\,G^{-1}\,(\alpha bd - \beta ab + \gamma ac), \qquad (32.6) \\ \Psi_{02} &= (a+b)\,G^{-1}\,\{\alpha\,[b\,(a+b) - cd] - \beta bc + \gamma c^2\}, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} G = \alpha^2 d^2 - \beta^2 ab + \gamma^2 c^2 - \beta(\alpha d - \gamma c)\,(a - b) + \\ + \alpha\gamma\,(2ab - 2cd + a^2 + b^2). \qquad (32.7) \end{aligned}$$

В том случае, когда в критической точке $\Theta = \Theta_c$ одно из собственных значений α_1, α_2 матрицы A обращается в нуль, а другое не обращается, выражение $ab - cd$ стремится к нулю при $\Theta \to \Theta_c$, а сумма $a + b$ — не стремится. В колебательном случае, когда собственные значения α_1, α_2 — чисто мнимые, стремится к нулю $a + b$, но не $ab - cd$. Наконец, когда в критической точке оба собственные значения $\alpha_1\,(\Theta_c)$, $\alpha_2\,(\Theta_c)$ равны нулю, имеем

$$a + b \to 0, \quad ab - cd \to 0 \qquad (32.8)$$

при $\Theta \to \Theta_c$. Указанные свойства выражений $a + b$, $ab - cd$ позволяют несколько упростить формулы (6), (7) вблизи критической точки. Так, в случае (8), если

$$\alpha d - \beta a - \gamma c \neq 0$$

при $\Theta = \Theta_c$, можно пользоваться формулами

$$\Psi_{20} = (a + b)\, d\, (\alpha d - \beta a - \gamma c)^{-1},$$

$$\Psi_{11} = (a + b)\, b\, (\alpha d - \beta a - \gamma c)^{-1},$$

$$\Psi_{02} = -(a + b)\, c\, (\alpha d - \beta a - \gamma c)^{-1}.$$

В случае (8), как и в колебательном случае, рассмотренном в п. 31.7, матрица (2) исчезает по мере приближения к критической точке.

2. Вычисление матрицы третьих производных $\psi_{\alpha\beta\gamma}$. Эта матрица определяется уравнением (30.13), причем вместо $\psi_{\alpha\mu}k_{\mu,\nu}\psi^{-1}_{\nu\sigma} = v_{\alpha\sigma}$ можно взять двучлен, стоящий в правой части (30.32). В том случае, когда все элементы матрицы $\psi_{\alpha\beta}$ исчезают в критической точке, вместо (30.13) можно пользоваться более простым уравнением

$$v_{\alpha\sigma}\psi_{\sigma\beta\gamma} + v_{\beta\sigma}\psi_{\sigma\alpha\gamma} + v_{\gamma\sigma}\psi_{\sigma\alpha\beta} = z_{\alpha\beta\gamma}, \tag{32.9}$$

где

$$z_{\alpha\beta\gamma} = \psi_{\alpha\mu}k_{\mu,\,\beta\gamma} + \psi_{\beta\mu}k_{\mu,\,\alpha\gamma} + \psi_{\gamma\mu}k_{\mu,\,\alpha\beta} \tag{32.10}$$

(более высокие степени элементов $\psi_{\alpha\beta}$ опущены). По аналогии с первым равенством (3) введем обозначение

$$\| v_{\alpha\sigma} \| = \begin{pmatrix} a_0 & c_0 \\ d_0 & b_0 \end{pmatrix}. \tag{32.11}$$

Подставляя (11) в (9) и производя суммирование, а также учитывая (1), получаем уравнения

$$\begin{gathered} 2a_0x_1 + c_0x_2 = z_1,\ d_0x_1 + (a_0 + {}^1/{}_2b_0)\, x_2 + c_0x_3 = z_2, \\ d_0x_2 + (b_0 + {}^1/{}_2a_0)\, x_3 + c_0x_4 = z_3, \\ d_0x_3 + 2b_0x_4 = z_4. \end{gathered} \tag{32.12}$$

Здесь

$$x_1 = \Psi_{30},\ x_2 = 2\Psi_{21},\ x_3 = 2\Psi_{12},\ x_4 = \Psi_{03},$$

$$z_1 = {}^2/{}_3z_{111} = 2\Psi_{20}k_{1,\,11} + 2\Psi_{11}k_{2,\,11},$$

$$z_2 = z_{112} = 2\Psi_{20}k_{1,\,12} + 2\Psi_{11}k_{2,\,12} + \Psi_{02}k_{2,\,11} + \Psi_{11}k_{1,\,11},$$

$$z_3 = z_{122} = \Psi_{20}k_{1,\,22} + \Psi_{11}k_{2,\,22} + 2\Psi_{02}k_{2,\,12} + 2\Psi_{11}k_{1,\,12},$$

$$z_4 = {}^2/{}_3z_{222} = 2\Psi_{11}k_{1,\,22} + 2\Psi_{02}k_{2,\,22}.$$

Решение уравнений имеет вид

$$x_i = \lim_{\Theta \to \Theta_c} D^{-1}M_{ij}z_j, \tag{32.13}$$

где D, M_{ij} — определитель и алгебраические дополнения матрицы

$$\begin{pmatrix} 2a_0 & c_0 & 0 & 0 \\ d_0 & (a_0 + {}^1/{}_2b_0) & c_0 & 0 \\ 0 & d_0 & (b_0 + {}^1/{}_2a_0) & c_0 \\ 0 & 0 & d_0 & 2b_0 \end{pmatrix}.$$

Предел в (13) добавлен потому, что нас интересуют производные $\psi_{\alpha\beta\gamma}$ от квазисвободной энергии в критической точке $\Theta = \Theta_c$. После несложного расчета получаем

$$D = r\ [\ 2\ (a_0 + b_0)^2 + r\ ],$$

$$M_{11} = r\,(a_0 + 5b_0/2) + b_0^3, \quad M_{44} = r\,(b_0 + 5a_0/2) + a_0^3,$$

$$M_{22} = 2a_0\,(2b_0^2 + r), \quad M_{33} = 2b_0\,(2a_0^2 + r),$$

$$M_{12} = -d_0\,(2b_0^2 + r), \quad M_{34} = -d_0\,(2a_0^2 + r), \quad M_{23} = -4a_0b_0d_0,$$

$$M_{13} = 2b_0d_0^2, \quad M_{24} = 2a_0d_0^2, \quad M_{14} = -d_0^3,$$

где $r = a_0b_0 - c_0d_0$. Значения M_{ji} равны M_{ij} при замене c_0 на d_0 и наоборот.

Итак, уравнения (9), (12) легко решаются, в результате чего могут быть найдены $\psi_{\alpha\beta\gamma}$. Стоящий в (13) предельный переход проводится по-разному в различных частных случаях.

3. Особенности флуктуаций параметров в критической области при двухкомпонентном фазовом переходе первого рода. Если в результате имеющегося в (13) предельного перехода $\Theta \to \Theta_c$ получаются ненулевые производные Ψ_{30}, Ψ_{21}, Ψ_{12}, Ψ_{03}, то данный фазовый переход является переходом первого рода.

При не слишком больших отклонениях $b_\alpha = B_\alpha - B_\alpha^0$ можно пользоваться выражением

$$w\,(b) = \text{const}\cdot\exp\left\{-(2\varkappa)^{-1}\left(\psi_{\alpha\beta}b_\alpha b_\beta + {}^1/_3\psi_{\alpha\beta\gamma}b_\alpha b_\beta b_\gamma\right)\right\}, \tag{32.14}$$

определяющим стационарное распределение параметров. Вводя полярные координаты ρ, φ формулами

$$b_1 = \rho\sin\varphi \equiv \rho n_1, \quad b_2 = \rho\cos\varphi \equiv \rho n_2, \tag{32.15}$$

выражение, стоящее в правой части (14) в экспоненте, можно записать так:

$$-\ (2\varkappa)^{-1}\ [g\,(\varphi)\,\rho^2 + {}^1/_3 f\,(\varphi)\,\rho^3] \equiv -\varkappa^{-1}U\,(\rho,\ \varphi),$$

где

$$\begin{aligned} g\,(\varphi) &= \psi_{\alpha\beta}n_\alpha n_\beta = \Psi_{20}\sin^2\varphi + 2\Psi_{11}\sin\varphi\cos\varphi + \Psi_{02}\cos^2\varphi, \\ f\,(\varphi) &= \psi_{\alpha\beta\gamma}n_\alpha n_\beta n_\gamma = \\ &= \Psi_{30}\sin^3\varphi + 3\Psi_{21}\sin^2\varphi\cos\varphi + 3\Psi_{12}\sin\varphi\cos^2\varphi + \Psi_{03}\cos^3\varphi. \end{aligned} \tag{32.16}$$

Исследуем, имеет ли функция $U\,(\rho,\ \varphi)$ точки «водораздела», т. е. точки максимума при изменяющемся радиусе ρ и при фиксированном угле φ. Условие максимума имеет вид

$$\partial U\,(\rho,\ \varphi)/\partial\rho = g\,(\varphi)\,\rho + {}^1/_2 f\,(\varphi)\,\rho^2 = 0.$$

Отсюда находим координату точки «водораздела»

$$\rho_\text{в}\,(\varphi) = -2g\,(\varphi)/f\,(\varphi) > 0. \tag{32.17}$$

Имеются ли такие точки, т. е. может ли отношение $g\,(\varphi)/f\,(\varphi)$ быть отрицательным? Из (16) видно, что $g\,(\varphi)/f\,(\varphi)$ меняет знак при изменении знака вектора $\boldsymbol{n}$, поэтому точки водораздела заведомо существуют. Используя (17), найдем высоту «водораздела»

$$U\,(\rho_{\text{в}}\,(\varphi),\ \varphi) = {}^2/_3 g^3\,(\varphi)/f^2\,(\varphi).$$

Минимизируем это выражение. Пусть минимум достигается в точке φ_m:

$$\Delta U = {}^2/_3 g^3\,(\varphi_m)/f^2\,(\varphi_m) = \min_{\varphi}\,[{}^2/_3 g^3\,(\varphi)/f^2\,(\varphi)].$$

По аналогии с (31.24) вводим параметр минимального относительного превышения «водораздела»

$$\lambda = {}^2/_3 \varkappa^{-1} g^3\,(\varphi_m)\,f^{-2}\,(\varphi_m). \tag{32.18}$$

С долей условности можно считать состояние, соответствующее точке B^0, относительно устойчивым, если $\lambda > 3$. Область значений параметра Θ, где $\lambda \sim 3$ (или, скажем, $\lambda \sim 4$), называем критической областью.

В критической области вместо (14) можно брать такое распределение:

$$w\,(b) = \text{const}\cdot\exp\,\{-(2\varkappa)^{-1}\,(\psi_{\alpha\beta} b_\alpha b_\beta + {}^1/_3 \psi_{\alpha\beta\gamma} b_\alpha b_\beta b_\gamma)\}$$

при $\sum\limits_\alpha b_\alpha^2 < \rho_{\text{в}}\,(\varphi_m)$,

$$w\,(b) = 0$$

при $\sum\limits_\alpha b_\alpha^2 > \rho_{\text{в}}\,(\varphi_m)$, и находить соответствующие ему корреляторы.

Менее точный способ вычисления корреляторов в критической области состоит в следующем. Для простоты будем использовать распределение (14), но представим его в виде разложения

$$w\,(b) = \text{const}\cdot\exp\,[-(2\varkappa)^{-1}\,\psi_{\alpha\beta} b_\alpha b_\beta] \times$$
$$\times \{1 - (6\varkappa)^{-1}\,\psi_{\alpha\beta\gamma} b_\alpha b_\beta b_\gamma + {}^1/_2\,[(6\varkappa)^{-1}\,\psi_{\alpha\beta\gamma} b_\alpha b_\beta b_\gamma]^2 + \cdots\}. \tag{32.19}$$

Используя это разложение, а именно только те члены, которые выписаны, можно получить

$$\begin{aligned}
\langle B_\alpha\rangle &= B_\alpha^0 - {}^1/_2 \varkappa \psi^{-1}_{\alpha\rho} \psi_{\rho\sigma\tau} \psi^{-1}_{\sigma\tau},\\
\langle B_\alpha,\ B_\beta\rangle &=\\
&= \varkappa \psi^{-1}_{\alpha\beta} + {}^1/_2 \varkappa^2 \psi^{-1}_{\alpha\rho} \psi_{\rho\sigma\tau} \psi_{\mu\nu\lambda}\,(\psi^{-1}_{\beta\mu} \psi^{-1}_{\sigma\nu} \psi^{-1}_{\tau\lambda} + \psi^{-1}_{\beta\sigma} \psi^{-1}_{\tau\mu} \psi^{-1}_{\nu\lambda}),\\
\langle B_\alpha,\ B_\beta,\ B_\gamma\rangle &= -\varkappa^2 \psi^{-1}_{\alpha\mu} \psi^{-1}_{\beta\nu} \psi^{-1}_{\gamma\lambda} \psi_{\mu\nu\lambda},\\
\langle B_\alpha,\ B_\beta,\ B_\gamma,\ B_\delta\rangle &= 3\varkappa^3 \psi^{-1}_{\alpha\mu} \psi^{-1}_{\beta\nu} \psi^{-1}_{\gamma\rho} \psi^{-1}_{\delta\sigma}\,\{\psi_{\mu\nu\lambda} \psi^{-1}_{\lambda\tau} \psi_{\tau\rho\sigma}\}_{\text{sym}}.
\end{aligned} \tag{32.20}$$

Стоящие здесь множители $\varkappa^n$ не указывают правильного порядка корреляторов в критической области. Дело в том, что матрицы $\psi^{-1}_{\mu\nu}$ в критической области велики и их можно считать зависящими от $\varkappa$ (при фиксированном λ). Чтобы более наглядно выявить истинный порядок членов (20), введем матрицы

$$\tilde{\psi}_{\alpha\beta} = \psi_{\alpha\beta}/g\,(\varphi_m), \quad \tilde{\psi}_{\alpha\beta\gamma} = \psi_{\alpha\beta\gamma}/f(\varphi_m),$$

«нормированные» на единицу, т. е. удовлетворяющие равенствам

$$\tilde{\psi}_{\alpha\beta} n_\alpha(\varphi_m)\, n_\beta(\varphi_m) = 1, \quad \tilde{\psi}_{\alpha\beta\gamma} n_\alpha(\varphi_m)\, n_\beta(\varphi_m)\, n_\gamma(\varphi_m) = 1.$$

Матрица $\tilde{\psi}_{\alpha\beta}$ удобнее потому, что она, в отличие от $\psi_{\alpha\beta}$, не стремится к нулю при $\Theta \to \Theta_c$. В (20) будем писать $g(\varphi_m)\, \tilde{\psi}_{\alpha\beta}$, $f(\varphi_m)\, \tilde{\psi}_{\alpha\beta\gamma}$ вместо $\psi_{\alpha\beta}$, $\psi_{\alpha\beta\gamma}$. Тогда при учете (18) будем иметь

$$\begin{aligned}
\langle B_\alpha, B_\beta \rangle &= (2\varkappa^2)^{1/3} (3\lambda)^{-1/3} |f(\varphi_m)|^{-2/3} [\tilde{\psi}^{-1}_{\alpha\beta} - (3\lambda)^{-1} \tilde{\psi}^{-1}_{\alpha\rho} \tilde{\psi}_{\rho\sigma\tau} \times \\
&\qquad \times \tilde{\psi}_{\mu\nu\lambda} (\tilde{\psi}^{-1}_{\beta\mu} \tilde{\psi}^{-1}_{\sigma\nu} \tilde{\psi}^{-1}_{\tau\lambda} + \tilde{\psi}^{-1}_{\beta\sigma} \tilde{\psi}^{-1}_{\tau\mu} \tilde{\psi}^{-1}_{\nu\lambda}) + O(\lambda^{-2})], \\
\langle B_\alpha, B_\beta, B_\gamma \rangle &= -2\varkappa (3\lambda)^{-1} f^{-1}(\varphi_m)\, \tilde{\psi}^{-1}_{\alpha\mu} \tilde{\psi}^{-1}_{\beta\nu} \tilde{\psi}^{-1}_{\gamma\lambda} \tilde{\psi}_{\mu\nu\lambda} + O(\lambda^{-2}), \qquad (32.21) \\
\langle B_\alpha, B_\beta, B_\gamma, B_\delta \rangle &= 3\varkappa^{4/3} 2^{5/3} (3\lambda)^{-5/3} |f(\varphi_m)|^{-4/3} \tilde{\psi}^{-1}_{\alpha\mu} \times \\
&\qquad \times \tilde{\psi}^{-1}_{\beta\nu} \tilde{\psi}^{-1}_{\gamma\rho} \tilde{\psi}^{-1}_{\delta\sigma} \{\tilde{\psi}_{\mu\nu\lambda} \tilde{\psi}^{-1}_{\lambda\tau} \tilde{\psi}_{\tau\rho\sigma}\}_{\text{sym}} + O(\lambda^{-8/3}).
\end{aligned}$$

Входящая сюда величина $f(\varphi_m)$ от $\varkappa$, λ не зависит.

Полученные формулы служат двумерным обобщением формул (31.21), (31.22). При помощи разложения (19) можно получить и более точные формулы. Из (21) видно, что в двухкомпонентном случае, как и в однокомпонентном, флуктуации параметров в критической области являются аномально большими и сильно негауссовыми в отличие от обычных флуктуаций, имеющихся вдалеке от критической точки. Формулы, аналогичные (20), (21), справедливы и при большем числе компонент вектора B.

4. Особый случай двухкомпонентного фазового перехода. Когда матрица $A = -\|k_{\alpha,\beta}\|$ в критической точке имеет только одно нулевое собственное значение, т. е. когда

$$ab - cd = 0, \; a + b \neq 0 \text{ при } \Theta = \Theta_c, \qquad (32.22)$$

элементы матрицы $\psi_{\alpha\beta}$, как видно из (6), (7), не стремятся к нулю по мере приближения к критической точке. Этим данный случай отличается от случая (8) и колебательного случая. Хотя $\psi_{\alpha\beta}$ не стремится к нулю, обратная матрица $\psi^{-1}_{\alpha\beta}$ стремится к бесконечности при $\Theta \to \Theta_c$, в чем можно убедиться при помощи (4) и (5). В рассматриваемом особом случае (22) нельзя использовать (10), а приходится пользоваться полным выражением

$$\begin{aligned}
z_{\alpha\beta\gamma} &= 3\{\psi_{\alpha\sigma} k_{\sigma,\,\beta\gamma}\}_{\text{sym}} + \\
&\quad + 3\{\psi_{\alpha\mu} \psi_{\beta\nu} k^0_{\mu\nu,\,\gamma}\}_{\text{sym}} + \psi_{\alpha\mu} \psi_{\beta\nu} \psi_{\gamma\lambda} k^0_{\mu\nu\lambda}, \qquad (32.23)
\end{aligned}$$

входящим в (30.13). Следовательно, теперь на $\psi_{\alpha\beta\gamma}$ оказывают влияние коэффициенты $K_{\alpha\beta_\gamma}$, входящие в кинетическое уравнение, но не в уравнение Фоккера—Планка. Это значит, что фоккер—планковское приближение является недостаточным.

В силу равенства $ab = cd$ при $\Theta = \Theta_c$ формулы (6) принимают вид

$$\begin{aligned}
\Psi_{20} &= (a + b)\, G^{-1} (\alpha d^2 - \beta a d + \gamma a^2), \quad \Psi_{11} = (a + b)\, G^{-1} (\alpha b d - \\
&\qquad - \beta a b + \gamma a c), \\
\Psi_{02} &= (a + b)\, G^{-1} (\alpha b^2 - \beta b c + \gamma c^2). \qquad (32.24)
\end{aligned}$$

при $\Theta = \Theta_c$. Поскольку $b/d = c/a$ при $\Theta = \Theta_c$ (обозначим это отношение через s), из (24) легко получить

$$\Psi_{11} = s\Psi_{20}, \quad \Psi_{02} = s^2\Psi_{20} \tag{32.25}$$

при $\Theta = \Theta_c$. Аналогичным образом из (4) имеем

$$y/z \to -s, \quad x/y \to -s$$

при $\Theta \to \Theta_c$, причем «быстрота» этих двух сходимостей одинакова. Если подставить (25) в выражение (16), определяющее $g(\varphi)$, получим

$$g(\varphi) = \Psi_{20} (\sin\varphi + s\cos\varphi)^2$$

при $\Theta = \Theta_c$. Отсюда видим, что хотя, вообще говоря, $\psi_{\alpha\beta}$ и $g(\psi)$ не стремятся к нулю при $\Theta \to \Theta_c$, функция $g(\varphi)$ при значениях

$$\varphi_1 = -\operatorname{arctg} s, \quad \varphi_2 = \pm\pi - \operatorname{arctg} s$$

стремится к нулю. Из этих двух значений при $\Theta \neq \Theta_c$ следует выбрать то, для которого $g(\varphi)/f(\varphi) < 0$ в соответствии с (17). Это значение и будет значением φ_m, входящим в (18). Для него высота «водораздела» будет стремиться к нулю при $\Theta \to \Theta_c$, что соответствует фазовому переходу первого рода.

Существенным отличием рассматриваемого особого случая от других является то, что не при всех постоянных c_1 и c_2 корреляторы случайной величины $B_0 = c_1B_1 + c_2B_2$ имеют одинаковый порядок величины по $\varkappa$. При большинстве значений c_1 и c_2 корреляторы величины B_0 имеют тот порядок, который указан в (21):

$$\begin{gathered}\langle B_0, B_0\rangle = c_\alpha c_\beta \langle B_\alpha, B_\beta\rangle \sim \varkappa^{2/3},\\ \langle B_0, B_0, B_0\rangle = c_\alpha c_\beta c_\gamma \langle B_\alpha, B_\beta, B_\gamma\rangle \sim \varkappa,\\ \langle B_0, B_0, B_0, B_0\rangle = c_\alpha c_\beta c_\gamma c_\delta \langle B_\alpha, B_\beta, B_\gamma, B_\delta\rangle \sim \varkappa^{4/3}.\end{gathered} \tag{32.26}$$

Особая ситуация возникает при значениях $c_2/c_1 = b/d$ или $c_2/c_1 = c/a$. Дело в том, что после подстановки (20) в суммы

$$c_\alpha c_\beta \langle B_\alpha, B_\beta\rangle, \quad c_\alpha c_\beta c_\gamma \langle B_\alpha, B_\beta, B_\gamma\rangle, \ldots$$

появляются комбинации

$$c_\alpha \psi^{-1}_{\alpha 1} = c_1 [\psi^{-1}_{11} + (c_2/c_1)\psi^{-1}_{12}] = c_1 [\psi^{-1}_{11} + (b/d)\psi^{-1}_{12}] = c_1 [x + (b/d) y],$$

$$c_\alpha \psi^{-1}_{\alpha 2} = c_1 [\psi^{-1}_{12} + (b/d)\psi^{-1}_{22}] = c_1 [y + (b/d) z]$$

или

$$c_\alpha \psi^{-1}_{\alpha 1} = c_1 [x + (c/a) y], \quad c_\alpha \psi^{-1}_{\alpha 2} = c_1 [y + (c/a) z].$$

Используя (4), (5), легко проверить, что эти комбинации не стремятся к бесконечности при $ab - cd \to 0$, т. е. при $\Theta \to \Theta_c$. Отсюда вытекает, что корреляторы $\langle B_0, B_0\rangle$, $\langle B_0, B_0, B_0\rangle$ при указанных отношениях c_2/c_1 в критической точке имеют порядок $\varkappa$ и $\varkappa^2$ соответственно.

Итак, при $c_2/c_1 = b/d$ или $c_2/c_1 = c/a$ флуктуации величины $B_0 = c_1B_1 + c_2B_2$ в критической области такие же, как и вне критической области. При типичных же значениях указанного отношения критические флуктуации значительно больше.

Отметим, что в случае (22) полезно, производя уменьшение числа переменных, перейти к однокомпонентному случаю и рассматривать квазиэнергию Ψ как функцию одной переменной, скажем, B_1. Она связана с одномерным распределением: $w(B_1) = C \exp[-\Psi(B_1)/\varkappa]$. Тогда производная $\psi'_{11} \equiv [\partial^2\Psi(B_1)/\partial B_1^2]_0$ в силу (4) будет равна

$$\psi'_{11} = x^{-1} = (a+b)(ab-cd)[\alpha(b^2+ab-cd)-\beta bc+\gamma c^2]^{-1},$$

т. е. будет стремиться к нулю при $\Theta \to \Theta_c$, и мы будем иметь обычный фазовый переход, подобный тем, которые рассматривались в § 31. Прием уменьшения числа переменных использовался в примере из п. 30.6. В общем случае он рассматривался в [56].

5. Пример двухкомпонентного фазового перехода. Рассмотрим двухкомпонентную мультистабильную систему — открытый реактор, в котором имеется непрерывный изобарический приток и отток реагента X. Внутри реактора, имеющего объем V, протекает химическая реакция первого порядка типа $\mathrm{X} \to \mathrm{D}$. Продукт реакции D вместе с X выходит из реактора. Реакция является экзотермической, т. е. идет с выделением теплоты. Благодаря перемешиванию концентрация реагента и его температура поддерживаются одинаковыми по объему V. Предполагается, что константа реакции $k(T)$ зависит от температуры по закону Аррениуса

$$k(T) = L \exp(-E/RT), \tag{32.27}$$

где R — газовая постоянная, E — энергия активации, L — константа. Итак, благодаря реакции выделяется теплота, что приводит к повышению температуры, а это облегчает дальнейшее течение реакции. Видим, что имеются условия для самоусиления реакции, вследствие этого в системе возможна мультистабильность.

Пусть реагент, имеющий концентрацию x_1 и температуру T_1, поступает в реактор с постоянной объемной скоростью q и с такой же скоростью смесь выходит из реактора. Концентрация реагента в выходящей смеси равна x, смесь имеет температуру T. Значения x и T такие же, как и внутри реактора. Для простоты предполагается, что продукт реакции D имеет такую же теплоемкость c_p, что и реагент, поэтому теплоемкость выходящей смеси такая же, как и входящего реагента. Нетрудно понять, что процесс в реакторе описывается уравнениями

$$\begin{gathered} dx/dt = (q/V)(x_1 - x) - k(T)\,x + \xi, \\ (Vc_p + C)\,dT/dt = qc_p(T_1 - T) + \Delta HVk(T)\,x + \eta. \end{gathered} \tag{32.28}$$

Второе из этих уравнений описывает баланс энергии. Здесь ΔH — теплота реакции, c_p — теплоемкость единицы объема, C — полная теплоемкость стенок реактора; ξ, η — флуктуационные добавки, имеющие нулевое среднее значение.

При достаточно интенсивном притоке и оттоке реагента флуктуации ξ, η можно считать имеющими чисто дробовую природу. Несложно провести расчет их статистических характеристик в модели идеального газа. Однако здесь нет особой надобности приводить соответствующие результаты. Ограничимся анализом уравнений (28). Подставляя (27), запишем их в виде

$$\begin{aligned} \dot{x} &= L\,[l\,(x_1 - x) - x \exp\,(-\mu/y)] + \xi, \\ \dot{y} &= LV\Delta H\,[ml\,(y_1 - y) + x \exp\,(-\mu/y)] + \eta, \end{aligned} \tag{32.29}$$

где обозначено

$$y = (Vc_p + C)\,T,\ y_1 = (Vc_p + C)\,T_1,\ l = q/(VL),$$
$$m = c_p\,[(Vc_p + C)\,\Delta H]^{-1},\ \mu = E\,(Vc_p + C)/R.$$

Найдем стационарные точки усредненных уравнений, т. е. при отбрасывании шумов ξ и η. Приравнивая нулю правые части, получаем

$$\begin{aligned} l\,(x_1 - x) - x \exp\,(-\mu/y) &= 0, \\ ml\,(y_1 - y) + x \exp\,(-\mu/y) &= 0. \end{aligned} \tag{32.29a}$$

Складывая эти равенства, находим

$$x - x_1 = m\,(y_1 - y) \tag{32.30}$$

в стационарной точке. Подстановка (30) во второе уравнение (29а) дает

$$l\,(y - y_1) = (x_1/m + y_1 - y) \exp\,(-\mu/y).$$

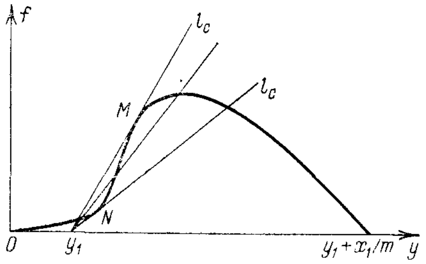

Рис. 32.1

Находить y из этого уравнения можно графически. Функции от y, стоящие в левой и правой частях равенства, качественно представлены на рис. 32.1. Выражению в правой части равенства соответствует кривая, которая в начале координат касается оси абсцисс. Зафиксируем числа y_1, μ, x_1/m и будем менять l, т. е. угол наклона прямой. Если число y_1 взято достаточно малым, то в зависимости от величины l возможно различное число корней: один корень или три, т. е. возможна мультистабильность. Критическим значением l_c, соответствующим переходу от моностабильности к мультистабильности или наоборот, является одно из двух значений параметра l, при которых прямая касается кривой (точки касания M и N). Значение y, при котором происходит касание, обозначим через y_c. По формуле (30) можно найти соответствующее ему значение $x_c = x_1 + m\,(y_1 - y_c)$.

Вследствие касания функция

$$\chi\,(y) = l\,(y_1 - y) + (x_1/m + y_1 - y) \exp\,(-\mu/y) \tag{32.31}$$

в критической точке, как легко понять, имеет разложение

$$\chi\,(y) = {}^1\!/_2 \chi''\,(y_c)\,(y - y_c)^2 + \cdots \qquad \text{при } l = l_c \tag{32.32}$$

Нетрудно проверить, что, используя обозначение (31), уравнения (29) можно записать в виде

$$\dot{x} = L\,[(x_1 - x + my_1 - my)\,(l + \exp(-\mu/y)) - m\chi\,(y)\,] + \xi,$$
$$\dot{y} = LV\Delta H\,[m\chi\,(y) + (x - x_1 + my - my_1)\exp(-\mu/y)\,] + \eta.$$

В критической точке l_c согласно предыдущему выражения, стоящие в квадратных скобках, исчезают при $x = x_c$, $y = y_c$. Производя разложение этих выражений в ряд по отклонениям $b_1 = x - x_c$, $b_2 = y - y_c$, при учете (32) и (30) будем иметь

$$\begin{gathered}\dot{b}_1 = L\,\{-(b_1 + mb_2)\,[l_c + \exp(-\mu/y_c) + \\ + \mu y_c^{-2}\exp(-\mu/y_c)\,b_2] - {}^1/_2 m\chi'' b_2^2\} + \xi, \\ \dot{b}_2 = LV\,\Delta H\,[(b_1 + mb_2)\exp(-\mu/y_c)\,(1 + \mu y_c^{-2} b_2) + \\ + {}^1/_2 m\chi'' b_2^2] + \eta.\end{gathered} \tag{32.33}$$

Учитывая в правой части члены, линейные по b_i, нетрудно найти матрицу $\dot{A}$ (см. первое равенство (3)):

$$a = L\,[l_c + \exp(-\mu/y_c)\,], \quad c = ma,$$
$$d = -LV\Delta H\exp(-\mu/y_c), \quad b = md.$$

Видим, что в данном примере, если выполнено условие $a + b > 0$, т. е. условие

$$q_c\,(VL)^{-1}\exp(E/RT) + 1 > Vc_p/(Vc_p + C)$$

(а оно выполняется автоматически), матрица A в критической точке имеет только одно нулевое собственное значение, иначе говоря, выполнено условие (22). Следовательно, мы имеем дело со случаем фазового перехода первого рода, рассмотренным в п. 4.

Определив сначала $k^0_{\alpha\beta}$, $k^0_{\alpha\beta,\,\gamma}$, $k^0_{\alpha\beta\gamma}$, затем по формулам (6), (7), (9), (23) можем найти $\psi_{\alpha\beta}$, $\psi_{\alpha\beta\gamma}$ (матрица $k_{\alpha,\,\beta\gamma}$ легко определяется из (33)). Простые, но несколько громоздкие выкладки целесообразно проводить для заданных числовых значений величин V, q, c_p, C, ΔH и др. В результате по формулам (20) можно найти единовременные стационарные корреляторы процессов $x\,(t)$ и $T\,(t)$ в критической области.

6. Флуктуации параметров, определяемые матрицей $\psi_{\alpha\beta\gamma\delta}$. Если все элементы матрицы $\psi_{\alpha\beta\gamma}\,(\Theta_c)$ равны нулю, то род фазового перехода и особенности флуктуаций параметров в критической области определяются четырехиндексной матрицей $\psi_{\alpha\beta\gamma\delta}\,(\Theta_c)$. Тогда для нее из (30.14) получаем уравнения

$$4\,\{v_{\alpha,\,\sigma}\psi_{\sigma\beta\gamma\delta}\}_{\text{sym}} = z_{\alpha\beta\gamma\delta}, \tag{32.34}$$

где

$$z_{\alpha\beta\gamma\delta} = 4\,\{\psi_{\alpha\mu}k_{\mu,\,\beta\gamma\delta}\}_{\text{sym}}$$

в случае (8) и колебательном случае, а также

$$z_{\alpha\beta\gamma\delta} = 4\,\{\psi_{\alpha\mu}k_{\mu,\,\beta\gamma\delta}\}_{\text{sym}} + 6\,\{\psi_{\alpha\mu}\psi_{\beta\nu}k^0_{\mu\nu,\,\gamma\delta}\}_{\text{sym}} + \\ + 4\,\{\psi_{\alpha\mu}\psi_{\beta\nu}\psi_{\gamma\lambda}k^0_{\lambda\mu\nu,\,\delta}\}_{\text{sym}} + \psi_{\alpha\mu}\psi_{\beta\nu}\psi_{\gamma\lambda}\psi_{\delta\varkappa}k^0_{\mu\nu\lambda\varkappa}$$

в случае (22). Обозначая

$$x_1 = \Psi_{40}, \quad x_2 = \Psi_{31}, \quad x_3 = 3\Psi_{22}, \quad x_4 = \Psi_{13}, \quad x_5 = \Psi_{04},$$

$$z_1 = z_{1111}/4, \quad z_2 = z_{1112}, \quad z_3 = z_{1122}/2, \quad z_4 = z_{1222}, \quad z_5 = z_{2222}/4$$

и используя (11), уравнения (34) можно записать в виде системы уравнений

$$a_0 x_1 + c_0 x_2 = z_1, \; d_0 x_1 + (3a_0 + b_0)\, x_2 + c_0 x_3 = z_2,$$

$$d_0 x_2 + {}^1/_3\, (a_0 + b_0)\, x_3 + c_0 x_4 = z_3,$$

$$d_0 x_3 + (a_0 + 3b_0)\, x_4 + c_0 x_5 = z_4, \; d_0 x_4 + b_0 x_5 = z_5.$$

Решение этих уравнений несложно. Корни можно представить в форме (13). Входящие в (13) определитель и алгебраические дополнения довольно просто вычисляются. В частности, определитель имеет вид

$$D = (a_0 + b_0)\, [a_0 b_0 (a_0^2 + {}^{10}/_3 a_0 b_0 + b_0^2) +$$
$$+ c_0 d_0 (a_0^2 - {}^{10}/_3 a_0 b_0 + b_0^2) + {}^4/_3 c_0^2 d_0^2].$$

В правой части формулы (13) можно произвести сокращение на $a + b$. Дело в том, что этот множитель входит как в $\psi_{\alpha\beta}$ и z_i вследствие (6), так и в $a_0 + b_0$, поскольку формула (30.32) дает

$$a_0 + b_0 = a + b - \psi_{11} k_{11}^0 - 2\psi_{12} k_{12}^0 - \psi_{22} k_{22}^0.$$

В колебательном случае и в случае (8) в результате указанного сокращения устраняется неопределенность типа 0/0, соответствующая критической точке.

После вычисления матрицы $\psi_{\alpha\beta\gamma\delta}$ можно рассчитать статистические характеристики флуктуаций параметров. Они описываются распределением

$$w\,(B) = \mathrm{const} \cdot \exp\,(-U\,(b)/\varkappa), \tag{32.35}$$

где $b_\alpha = B_\alpha - B_\alpha^0$, а также

$$U\,(b) = {}^1/_2 \psi_{\alpha\beta} b_\alpha b_\beta + {}^1/_{24} \psi_{\alpha\beta\gamma\delta} b_\alpha b_\beta b_\gamma b_\delta. \tag{32.36}$$

При помощи полярных координат (15), выражение (36) приводится к виду

$$U\,(\rho,\, \varphi) = {}^1/_2 g\,(\varphi)\, \rho^2 + {}^1/_{24} h\,(\varphi)\, \rho^4, \tag{32.37}$$

где $g\,(\varphi)$ имеет прежний смысл (16), а

$$h\,(\varphi) = \psi_{\alpha\beta\gamma\delta} n_\alpha n_\beta n_\gamma n_\delta = \Psi_{40} \sin^4 \varphi + 4\Psi_{31} \sin^3 \varphi \cos \varphi +$$
$$+ 6\Psi_{22} \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + 4\Psi_{13} \sin \varphi \cos^3 \varphi + \Psi_{04} \cos^4 \varphi.$$

Рассматриваемый фазовый переход является переходом второго рода, если

$$h\,(\varphi) > 0 \text{ при всех } \varphi, \tag{32.38}$$

и переходом первого рода, если

$$\min_{\varphi} h\,(\varphi) < 0. \tag{32.39}$$

В случае (38) при критическом значении параметра Θ в точке $B = B^0$ имеется устойчивое стационарное состояние, которому соответствует получаемое из (35) и (37) распределение

$$w(\rho, \varphi)\, d\rho\, d\varphi = \text{const}\cdot\exp\,[-(24\varkappa)^{-1}h(\varphi)\,\rho^4]\,\rho\, d\rho\, d\varphi \qquad (32.40)$$

(особый случай (22), когда это не так, не рассматривается). Используя (40), можно найти коррелятор

$$\langle B_\alpha, B_\beta\rangle = \langle b_\alpha b_\beta\rangle = \langle \rho^2 n_\alpha n_\beta\rangle = N^{-1}\int \rho^2 n_\alpha n_\beta \exp\,(-h(\varphi)\,\rho^4/(24\varkappa))\,\rho\, d\rho\, d\varphi,$$

где $N = \int \exp\,(-h(\varphi)\,\rho^4/(24\varkappa))\,\rho\, d\rho\, d\varphi$.

Отсюда после интегрирования по ρ получаем

$$\langle B_\alpha, B_\beta\rangle = 2\,(6\varkappa/\pi)^{1/2}\int_{-\pi}^{\pi} n_\alpha(\varphi)\, n_\beta(\varphi)\, h^{-1}(\varphi)\, d\varphi \Big/ \int_{-\pi}^{\pi} h^{-1/2}(\varphi)\, d\varphi. \qquad (32.41)$$

Видим, что этот коррелятор имеет порядок $\varkappa^{1/2}$. Аналогичным образом можно получить

$$\langle b_\alpha b_\beta b_\gamma b_\delta\rangle = 12\varkappa\int_{-\pi}^{\pi} n_\alpha(\varphi)\, n_\beta n_\gamma n_\delta h^{-3/2}(\varphi)\, d\varphi \Big/ \int_{-\pi}^{\pi} h^{-1/2}(\varphi)\, d\varphi. \qquad (32.42)$$

Следовательно, $\langle B_\alpha, B_\beta, B_\gamma, B_\delta\rangle$ в критической точке имеет порядок $\varkappa$. Такой же порядок имеют указанные корреляторы и в других точках критической области (значений параметров Θ), определяемой условием

$$\varkappa \max_{\varphi}\,[|h(\varphi)|/g^2(\varphi)] \sim 1. \qquad (32.43)$$

При $\Theta \neq \Theta_c$ в результате интегрирования по ρ в выражения для корреляторов войдут функции параболического цилиндра, как в (31.1[illegible]), (31.12). Существенно, что коэффициенты асимметрии в критической области (43) имеют порядок 1. Следовательно, как и в одномерном случае, флуктуации параметров в критической области аномально велики и сильно негауссовы.

В части критической области в некотором удалении от точки $\Theta = \Theta_c$ при вычислении корреляторов можно, производя в (35) разложение в ряд Тейлора, пользоваться формулой

$$w(b) = \text{const}\cdot\exp\,(-(2\varkappa)^{-1}\,\psi_{\alpha\beta} b_\alpha b_\beta)\,\{1 - (24\varkappa)^{-1}\,\psi_{\alpha\beta\gamma\delta} b_\alpha b_\beta b_\gamma b_\delta + {}$$
$$+ {}^1/_2\,((24\varkappa)^{-1}\,\psi bbbb)^2 + \cdots\}. \qquad (32.44)$$

Если в фигурных скобках оставить лишь двучлен $1 - (24\varkappa)^{-1}\psi bbbb$, то, как показывают выкладки, получим

$$\langle B_\alpha, B_\beta\rangle = \langle b_\alpha b_\beta\rangle = \varkappa\psi^{-1}_{\alpha\beta} - {}^1/_2\varkappa^2\psi^{-1}_{\alpha\mu}\psi^{-1}_{\beta\nu}\psi_{\mu\nu\rho\sigma}\psi^{-1}_{\rho\sigma},$$
$$\langle B_\alpha, B_\beta, B_\gamma, B_\delta\rangle = -\varkappa^3\psi^{-1}_{\alpha\mu}\psi^{-1}_{\beta\nu}\psi^{-1}_{\gamma\rho}\psi^{-1}_{\delta\sigma}\psi_{\mu\nu\rho\sigma} \qquad (32.45)$$

($\langle B_\alpha, B_\beta, B_\gamma\rangle \equiv 0$). В критической области матрица $\psi^{-1}_{\alpha\beta}$ велика и ее значение можно считать связанным с $\varkappa$. Поэтому стоящие в (45) множители $\varkappa^n$ не указывают истинного порядка членов по параметру $\varkappa$. Чтобы найти истинный порядок, следует использовать соотношение (43) или, что приблизительно эквивалентно, соотношение

$$\psi_{\alpha\beta}\psi_{\gamma\delta} \sim \varkappa\psi_{\alpha\beta\gamma\delta} \quad \text{или} \quad \varkappa\psi^{-1}_{\alpha\mu}\psi^{-1}_{\beta\nu}\psi_{\mu\nu\gamma\delta} \sim 1$$

(матрица $\psi_{\alpha\beta}$ имеет порядок $(\varkappa\psi_{\alpha\beta\gamma\delta})^{1/2}$). Следовательно, оба члена в первом равенстве (45) имеют одинаковый порядок $\varkappa^{1/2}$, а член в правой части второго равенства (45) имеет порядок $\varkappa$, что согласуется с множителем $\varkappa$ в (42) и $\varkappa^{1/2}$ в (41).

Перейдем к случаю (39), т. е. к случаю фазового перехода первого рода, когда точка $B = B^0$ по мере приближения Θ к критическому значению Θ_c становится нестабильной. Зафиксируем угол φ и найдем значение ρ, при котором функция (37) имеет максимум, соответствующий «водоразделу». Приравнивая нулю производную по ρ, получаем

$$g(\varphi)\rho + {}^1/_6 h(\varphi)\rho^3 = 0$$

и, следовательно,

$$\rho_п^2 = -6g(\varphi)/h(\varphi) > 0, \quad \rho_п = [-6g(\varphi)/h(\varphi)]^{1/2} \tag{32.46}$$

(рассматриваем те значения φ, при которых имеет место указанное неравенство).

Подставляя (46) в (37), находим высоту «водораздела»

$$\Delta U(\varphi) = {}^3/_2 g^2(\varphi)\,|h(\varphi)|^{-1}$$

при $h(\varphi) < 0$. Пусть эта величина обращается в минимум в точке φ_m:

$$\Delta U(\varphi_m) = {}^3/_2 \min_{\varphi}[g^2(\varphi)\,|h(\varphi)|^{-1}].$$

Отсюда находим минимальное относительное превышение «водораздела»

$$\lambda = 3(2\varkappa)^{-1}g^2(\varphi_m)/|h(\varphi_m)|. \tag{32.47}$$

Как и раньше, условно будем считать точку $B = B^0$ еще устойчивой, если $\lambda > 3$, а критическую область определим формулой $\lambda \sim 3$, но в то же время $\lambda > 3$ (соотношение $\lambda \sim 3$ только числовым множителем отличается от (43)).

Если равенствами

$$\tilde\psi_{\alpha\beta} = \psi_{\alpha\beta}/g(\varphi_m), \quad \tilde\psi_{\alpha\beta\gamma\delta} = \psi_{\alpha\beta\gamma\delta}/h(\varphi_m)$$

ввести матрицы, нормированные на единицу, т. е. матрицы со свойствами

$$\tilde\psi_{\alpha\beta}n_\alpha n_\beta = 1, \quad \tilde\psi_{\alpha\beta\gamma\delta}n_\alpha n_\beta n_\gamma n_\delta = 1$$

при $\varphi = \varphi_m$, то формулы (45) при учете (47) можно записать в виде

$$\begin{gathered}\langle B_\alpha, B_\beta\rangle = (3\varkappa/2\lambda)^{1/2}\,|h(\varphi_m)|^{-1/2}\,\{\tilde\psi^{-1}_{\alpha\beta} + \\ + (3/4\lambda)\,\tilde\psi^{-1}_{\alpha\mu}\tilde\psi^{-1}_{\beta\nu}\tilde\psi_{\mu\nu\rho\sigma}\tilde\psi^{-1}_{\rho\sigma} + O(\lambda^{-2})\}, \\ \langle B_\alpha, B_\beta, B_\gamma, B_\delta\rangle = \\ = -\varkappa\,\{(9/4\lambda^2)\,h^{-1}(\varphi_m)\,\tilde\psi^{-1}_{\alpha\mu}\tilde\psi^{-1}_{\beta\nu}\tilde\psi^{-1}_{\gamma\rho}\tilde\psi^{-1}_{\delta\sigma}\tilde\psi_{\mu\nu\rho\sigma} + O(\lambda^{-3})\}.\end{gathered} \tag{32.48}$$

Эти равенства служат многомерным обобщением равенств (31.27). Оставляя в (44) большее число членов, можно добиться большей точности по параметру λ^{-1}. Многие из приведенных в этом пункте формул, скажем, (45) и (48), применимы для любого числа компонент внутренних параметров B.

В заключение заметим, что при увеличении числа компонент вектора B число различных видов фазового перехода увеличивается. Вообще говоря, каждому типу бифуркаций соответствует свой вид перехода. Разумеется, методы анализа более сложных типов фазового перехода сложнее, чем те методы, которые изложены выше.

ЗАМЕЧАНИЯ ПО ЛИТЕРАТУРЕ К ГЛАВЕ 7

Различные примеры открытых систем рассматривались во многих работах, например, в работах Пригожина и его сотрудников [42, 11, 39], а также других авторов [31, 5, 56, 58] и др. Ряд примеров и результатов, касающихся открытых систем, приведен в сборнике статей [70].

Производящее равенство (28.3) для марковских открытых систем было выведено в [58]. Производящее равенство для немарковских полностью открытых систем получено в [6].

При доказательстве Н-теоремы в п. 29.5 мы следуем методу, предложенному в [79, 80]. В работе [81] данная Н-теорема использовалась для вывода неравенства типа (29.26). Доказательство этого неравенства, изложенное в п. 29.4, приводится впервые.

Введенное здесь понятие неравновесного фазового перехода близко к понятию «катастрофа» в теории катастроф, которую предложил Том [74]. Нам ближе то применение теории, которое изложено в работах Хакена, Эбелинга и др. [77, 82—84].

Неравновесные фазовые переходы рассматривались во многих работах, в частности, в [11, 31, 39, 56, 82—84] и др.

Глава 8

КИРХГОФОВА ФОРМА ФЛУКТУАЦИОННО-ДИССИПАЦИОННЫХ СООТНОШЕНИЙ

§ 33. Функции, описывающие линейное и нелинейное рассеяние, отражение и поглощение волн

1. Приближающиеся и удаляющиеся волны в одном частном случае. Кирхгофова форма ФДС описывает закономерности процессов, в том числе и флуктуационных, имеющих место при линейном и нелинейном отражении и преломлении (вообще, рассеянии), а также поглощении волн. Предполагается, что до рассеяния и после него волны движутся в линейной среде, так что вся нелинейность сосредоточена в рассеивающем теле. Природа волн может быть различна: это могут быть электромагнитные, звуковые или какие-нибудь другие волны. Различными могут быть и схемы рассеяния волн.

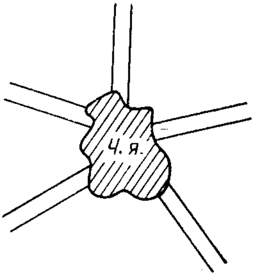

Рис. 33.1

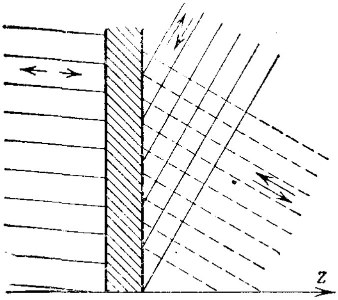

Рис. 33.2

Простая схема рассеяния изображена на рис. 33.1. К некоторому телу («черному ящику») подведены одномерные волновые системы, скажем, длинные линии. Тело рассеивает подходящие к нему волны, и рассеянные волны по тем же линиям идут обратно. Вместо одномерных волновых систем к рассеивающему телу могут быть подключены волноводы, по которым могут идти волны различных типов, т. е. различные моды.

Другой случай рассеяния изображен на рис. 33.2. Имеется бесконечный однородный плоско-параллельный слой вещества, который осуществляет линейное или нелинейное рассеяние подходящих к нему волн. Возможен также случай, когда идущие в трехмерном пространстве волны рассеиваются телом конечных размеров.

Начнем со случая, изображенного на рис. 33.1, и рассмотрим одну из одномерных волновых систем. Пусть z — ее продольная координата. Вследствие линейности волновой системы и ее одномерности соответствующий ей гамильтониан имеет вид

$$\mathscr{H}[u(z),\ \pi(z)] = {}^1/_2 \int [m_0^{-1}\pi^2(z) + \varkappa_0(\partial u(z)/\partial z)^2]\,dz. \tag{33.1}$$

Здесь $u(z)$ — волновое поле (смещение), а $\pi(z)$ — сопряженные с ним импульсы. В квантовом случае имеют место перестановочные соотношения

$$[u(z),\ \pi(z')] = i\hbar\delta(z - z'). \tag{33.2}$$

Зная гамильтониан и применяя уравнения Гамильтона, квантовые или классические, нетрудно найти уравнения движения

$$\dot u = \pi/m_0,\ \dot\pi = \partial f(z)/\partial z. \tag{33.3}$$

Здесь $f(z) = \varkappa_0\,\partial u(z)/\partial z$. Вместо (3), как легко видеть, можно взять уравнения

$$\dot f = \varkappa_0\,\partial\dot u/\partial z, \quad \ddot u = m_0^{-1}\,\partial f/\partial z. \tag{33.4}$$

При этом из (2), используя первое равенство (3) и определение функции f, можно получить соотношения

$$[f(z),\ \dot u(z')] = i\hbar v^2\delta'(z - z'), \tag{33.5}$$

где $v = (\varkappa_0/m_0)^{1/2}$ — скорость движения волн.

Величина $f(z) = \varkappa_0\partial u(z)/\partial z$ имеет смысл силы, сопряженной с u, т. е. произведение fu имеет смысл энергии. В этом можно убедиться, приняв во внимание размерность формулы (5). Поскольку z имеет размерность длины, то $\delta'(z - z')$ имеет размерность длины$^{-2}$, а $v^2\delta'(z - z')$ — размерность время$^{-2}$. Постоянная Планка имеет размерность энергия × время. Следовательно, правая часть равенства (5) имеет размерность энергия/время. Отсюда следует, что $f\dot u$ имеет размерность энергии/время, а fu имеет смысл энергии.

В случае электрической длинной линии в роли силы $f(z)$ выступает разность потенциалов $V(z)$, а в роли $\dot u(z)$ — электрический ток $I(z)$. Вместо (4) и (5) при этом будем иметь

$$\dot V = \frac{1}{C_0}\frac{\partial I}{\partial z}, \quad \dot I = \frac{1}{L_0}\frac{\partial V}{\partial z}, \tag{33.6}$$

$$[V(z), I(z')] = i\hbar v^2\delta'(z - z'). \tag{33.7}$$

Здесь $v^2 = (L_0C_0)^{-1}$; C_0, L_0 — емкость и индуктивность, рассчитанные на единицу длины.

Уравнения (6) называются телеграфными. Наряду со скоростью волны можно ввести волновое сопротивление

$$R = (m_0\varkappa_0)^{1/2} \quad \text{или} \quad R = (L_0/C_0)^{1/2}.$$

Решение уравнений (6) можно записать в виде

$$\begin{aligned} V(z,\ t) &= 2^{-1/2}R^{1/2}[g_-(t + z/v) + g_+(t - z/v)],\\ I(z,\ t) &= (2R)^{-1/2}[g_-(t + z/v) - g_+(t - z/v)], \end{aligned} \tag{33.8}$$

как в этом можно убедиться прямой подстановкой. Здесь g_- — волна, идущая в сторону убывающих значений z, а g_+ — в противоположную сторону. Если точка соединения линии с рассеивающим телом соответствует $z = 0$, а линия располагается при $z > 0$, то волна g_- подходит к телу и ее можно назвать приближающейся и обозначать $g^{\text{п}}$. Волна g_+ является удаляющейся и ее будем обозначать $g^{\text{у}}$.

Разрешая (8) относительно $g^{\text{п}} = g_-$ и $g^{\text{у}} = g_+$ и используя (7), легко найти перестановочные соотношения

$$[g^{\text{п}}(t),\ g^{\text{у}}(t')] = 0,$$

$$[g^{\text{п}}(t),\ g^{\text{п}}(t')] = [g^{\text{у}}(t),\ g^{\text{у}}(t')] = i\hbar\delta'(t - t'). \tag{33.9}$$

Здесь учтено, что $\delta'(z/v) = v^2\delta'(z)$.

Если (8) подставить в выражение для энергии

$$W = {}^1\!/_2 \int [L_0 J^2(z) + C_0 V^2(z)]\, dz,$$

которое аналогично (1), то будем иметь

$$W = {}^1\!/_2 v^{-1} \int \{[g^{\text{п}}(t + z/v)]^2 + [g^{\text{у}}(t - z/v)]^2\}\, dz =$$

$$= {}^1\!/_2 \int \{[g^{\text{п}}(t)]^2 + [g^{\text{у}}(t)]^2\}\, dt. \tag{33.10}$$

Если ввести спектр

$$g^{\text{п}}(\omega) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t)\, g^{\text{п}}(t)\, dt \tag{33.11}$$

и аналогично для $g^{\text{у}}(\omega)$, то последняя формула примет вид

$$W = {}^1\!/_2 \int_{-\infty}^{\infty} [g^{\text{п}}(\omega)\, g^{\text{п}}(-\omega) + g^{\text{у}}(\omega)\, g^{\text{у}}(-\omega)]\, d\omega. \tag{33.12}$$

Вспомним теперь, что в рассматриваемой схеме имеется несколько одномерных волновых систем. К каждой из них можно применить приведенное выше рассмотрение. В результате будем иметь несколько приближающихся и удаляющихся волн, несколько функций $g_s^{\text{п}}(t)$, $g_s^{\text{у}}(t)$, $s = 1, 2, \ldots$ Полная энергия при этом будет равна сумме энергий типа (10), (12)

$$W = {}^1\!/_2 \sum_s \int_{-\infty}^{\infty} \{[g_s^{\text{п}}(t)]^2 + [g_s^{\text{у}}(t)]^2\}\, dt =$$

$$= {}^1\!/_2 \sum_s \int_{-\infty}^{\infty} [g_s^{\text{п}}(\omega)\, g_s^{\text{п}}(-\omega) + g_s^{\text{у}}(\omega)\, g_s^{\text{у}}(-\omega)]\, d\omega. \tag{33.13}$$

В случае, когда к рассеивающему телу подведены волноводы, в качестве s следует брать пару (i, l), где i — номер волновода, а l — номер моды в нем. Предполагается, что формула типа (13) по-прежнему имеет место. Эта формула уточняет определение числовых или операторных функций $g_s^{\text{п}}(t)$, $g_s^{\text{у}}(t)$ или $g_s^{\text{п}}(\omega)$, $g_s^{\text{у}}(\omega)$. Для спектров (11), взятых при разных s, в силу (9) справедливы перестановочные соотношения

$$[g^{\text{п}}_s(\omega),\ g^{\text{п}}_{s'}(\omega')] = [g^{\text{у}}_s(\omega),\ g^{\text{у}}_{s'}(\omega')] = -\hbar\omega\delta(\omega+\omega')\,\delta_{ss'}. \qquad (33.14)$$

2. Случай волн в трехмерном пространстве. Рассмотрим теперь рассеивающий слой, изображенный на рис. 33.2 в случае электромагнитного поля. Поместим начало координат на границе слоя и направим ось z, т. е. r_3, наружу перпендикулярно слою. Представим поле $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r})$ при $z > 0$ интегралом

$$E_\alpha(\boldsymbol{r}) = (\mu/\varepsilon)^{1/4}(2\pi)^{-3/2}\int \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r})\, g_\alpha(\boldsymbol{k})\, d\boldsymbol{k}, \quad \alpha = 1,\ 2,\ 3. \qquad (33.15)$$

Здесь

$$g_\alpha(\boldsymbol{k}) = $$
$$= (2\pi)^{-3/2}(\varepsilon/\mu)^{1/4}\int_0^\infty dz \exp(-ik_3 z)\int dx\,dy \exp[-i(k_1 x + k_2 y)]\, E_\alpha(\boldsymbol{r}).$$

Если теперь учесть изменение поля $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r})$ со временем, то вместо (15) следует взять разложение

$$E_\alpha(\boldsymbol{r},\ t) = 2^{-1/2}(\mu/\varepsilon)^{1/4}(2\pi)^{-3/2}\int \{\exp[i(\boldsymbol{k}\boldsymbol{r} + kvt)]\, g^{\text{п}}_\alpha(\boldsymbol{k}) +$$
$$+ \exp[i(\boldsymbol{k}\boldsymbol{r} - kvt)]\, g^{\text{у}}_\alpha(\boldsymbol{k})]\}\, d\boldsymbol{k}. \qquad (33.16)$$

Здесь

$$k = |k_1^2 + k_2^2 + k_3^2|^{1/2}\,\mathrm{sign}\, k_3, \qquad (33.17)$$

так что множитель $\exp[i(\boldsymbol{k}\boldsymbol{r} + kvt)]$ описывает волну, идущую к слою, а множитель $\exp[i(\boldsymbol{k}\boldsymbol{r} - kvt)]$ — волну, идущую от слоя; $v = (\varepsilon\mu)^{-1/2}$ — скорость волны, а $(\mu/\varepsilon)^{1/4} = R^{1/2}$, где R — волновое сопротивление. Сравнивая (15) с (16) при $t = 0$, видим, что

$$g_\alpha(\boldsymbol{k}) = 2^{-1/2}[g^{\text{п}}_\alpha(\boldsymbol{k}) + g^{\text{у}}_\alpha(\boldsymbol{k})]. \qquad (33.18)$$

Чтобы произвести разбиение величины $g_\alpha(\boldsymbol{k})$ на два указанных слагаемых, следует, конечно, учесть разложение типа (15) для поля $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r})$ и уравнения Максвелла. Однако нам нет надобности проводить соответствующие выкладки.

Введем вектор $\boldsymbol{n} = \boldsymbol{k}/k$ единичной длины. В силу (17) его z-компонента n_3 неотрицательна. При помощи него выражение $\boldsymbol{k}\boldsymbol{r} \pm kvt$ можно записать в виде $k(\boldsymbol{n}\boldsymbol{r} \pm vt)$.

Переходя к сферическим координатам, имеем

$$d\boldsymbol{k} = k^2 d|k|\, d\Omega = k^2 d|k| \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi,$$

причем ϑ пробегает значения от 0 до π. Ограничим значения ϑ неравенством $0 < \vartheta < \pi/2$, но допустим отрицательные значения k (эти значения нужны для того, чтобы аргумент $\omega = kv$ в равенстве типа (13) мог принимать отрицательные значения). Тогда

$$\int \ldots d\boldsymbol{k} = \int_{n_3>0} d\Omega \int_{-\infty}^{\infty} k^2\, dk \ldots, \qquad (33.19)$$

и разложение (16) можно записать так:

$$E_\alpha(\boldsymbol{r},\ t)=$$
$$=(R/2)^{1/2}(2\pi)^{-3/2}\int\limits_{n_3>0} d\Omega \int\limits_{-\infty}^{\infty} dk\, k^2 \{\exp[ik(\boldsymbol{nr}+vt)]\, g^{\text{п}}_\alpha(k,\ \boldsymbol{n})+$$
$$+\exp[ik(\boldsymbol{nr}-vt)]\, g^{\text{у}}_\alpha(k,\ \boldsymbol{n})\} \qquad (33.20)$$

при $z>0$, где

$$g^{\text{п}}_\alpha(k,\ \boldsymbol{n})=g^{\text{п}}_\alpha(k\boldsymbol{n})=g^{\text{п}}_\alpha(\boldsymbol{k}),\quad g^{\text{у}}_\alpha(k,\ \boldsymbol{n})=g^{\text{у}}_\alpha(k\boldsymbol{n})=g^{\text{у}}_\alpha(\boldsymbol{k}).$$

Аналогичным образом можно представить поле $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\ t)$ по другую сторону от рассеивающего слоя, т. е. при $z<-d$, где d — толщина слоя. По аналогии с (20) будем иметь

$$E_\alpha(\boldsymbol{r},\ t)=$$
$$=(R/2)^{1/2}(2\pi)^{-3/2}\int\limits_{n_3<0} d\Omega \int\limits_{-\infty}^{\infty} dk\, k^2 \{\exp[ik(\boldsymbol{nr}+vt)\, g^{\text{п}}_\alpha(k,\ \boldsymbol{n})+$$
$$+\exp[ik(\boldsymbol{nr}-vt)]\, g^{\text{у}}_\alpha(k,\ \boldsymbol{n})\} \quad \text{при} \quad z<-d. \qquad (33.21)$$

Формулы (20) и (21) можно объединить в одну, если провести интегрирование по всему развернутому углу, равному 4π, не ограничивая значения n_3.

Рассмотрим энергию поля по одну сторону от слоя:

$$W_1^{(+)}={}^1\!/_2\int\limits_{z>0}[\varepsilon E^2+\mu H^2]\, d\boldsymbol{r}.$$

Чтобы не вводить в рассмотрение магнитного поля, будем пользоваться более простой формулой

$$W_1^{(+)}=\int\limits_{z>0}\varepsilon E^2\, d\boldsymbol{r} \qquad (33.22)$$

и пренебрегать перекрестными произведениями типа $g^{\text{п}}g^{\text{у}}$.

Вследствие (15) из (22) имеем

$$W_1^{(+)}=(\mu\varepsilon)^{1/2}\int g_\alpha(\boldsymbol{k})\, g_\alpha(-\boldsymbol{k})\, d\boldsymbol{k}$$

или, если подставить (18),

$$W_1^{(+)}={}^1\!/_2 v^{-1}\int[g^{\text{п}}_\alpha(\boldsymbol{k})\, g^{\text{п}}_\alpha(-\boldsymbol{k})+g^{\text{у}}_\alpha(\boldsymbol{k})\, g^{\text{у}}_\alpha(-\boldsymbol{k})]\, d\boldsymbol{k}.$$

Преобразуя этот интеграл по схеме (19), находим

$$W_1^{(+)}={}^1\!/_2 v^{-1}\int\limits_{n_3>0} d\Omega\int\limits_{-\infty}^{\infty}[g^{\text{п}}_\alpha(k,\ \boldsymbol{n})\, g^{\text{п}}_\alpha(-k,\ \boldsymbol{n})+$$
$$+g^{\text{у}}_\alpha(k,\ \boldsymbol{n})\, g^{\text{у}}_\alpha(-k,\ \boldsymbol{n})]\, k^2\, dk.$$

Энергия поля по другую сторону слоя определяется аналогичным интегралом, но по значениям $n_3<0$. Полная энергия задается интегралом

$$W_1={}^1\!/_2 v^{-1}\int d\Omega\int\limits_{-\infty}^{\infty}[g^{\text{п}}_\alpha(k,\ \boldsymbol{n})\, g^{\text{п}}_\alpha(-k,\boldsymbol{n})+g^{\text{у}}_\alpha(k,\ \boldsymbol{n})\, g^{\text{у}}_\alpha(-k,\boldsymbol{n})]\, k^2 dk$$

по всем возможным значениям n_3. Полученное выражение имеет вид (13), если под s понимать пару ($\boldsymbol{n}$, α), а временные спектры $g^{\text{п}}_{n\alpha}(\omega)$, $g^{\text{у}}_{n\alpha}(\omega)$ определять так:

$$g^{\text{п}}_{\boldsymbol{n}\alpha}(\omega)=\omega v^{-2}g^{\text{п}}_{\alpha}(\omega/v,\ \boldsymbol{n}),\quad g^{\text{у}}_{\boldsymbol{n}\alpha}(\omega)=\omega v^{-2}g^{\text{у}}_{\alpha}(\omega/v,\ \boldsymbol{n}). \tag{33.23}$$

Наряду со спектрами (23) можно рассматривать временные функции

$$g^{\text{п}}_{\boldsymbol{n}\alpha}(t)=(2\pi)^{-1/2}\int \exp(i\omega t)\,g^{\text{п}}_{\boldsymbol{n}\alpha}(\omega)\,d\omega = \\ = (2\pi)^{-1/2}\int \exp(ikvt)\,g^{\text{п}}_{\alpha}(k,\ \boldsymbol{n})\,k\,dk$$

и аналогично для $g^{\text{у}}_{\boldsymbol{n}\alpha}(t)$.

Поскольку электромагнитные волны поперечны, векторы $g^{\text{п},\,\text{у}}_{\alpha}(k, \boldsymbol{n})$, $g^{\text{п},\,\text{у}}_{\boldsymbol{n}\alpha}(\omega)$ должны быть перпендикулярны $\boldsymbol{n}$, т. е. должны выполняться равенства

$$g^{\text{п},\,\text{у}}_{\alpha}(k,\ \boldsymbol{n})\,n_{\alpha}=0,\quad g^{\text{п},\,\text{у}}_{\boldsymbol{n}\alpha}(\omega)\,n_{\alpha}=0. \tag{33.24}$$

Анализ показывает, что в квантовом случае имеют место перестановочные соотношения

$$[g^{\text{п}}_{\alpha}(k,\ \boldsymbol{n}),\ g^{\text{п}}_{\beta}(k',\ \boldsymbol{n}')]=-[g^{\text{у}}_{\alpha}(k,\ \boldsymbol{n}),\ g^{\text{у}}_{\beta}(k',\ \boldsymbol{n}')]= \\ =-\hbar k v^2\delta(k\boldsymbol{n}+k'\boldsymbol{n}')\,\delta_{\alpha\beta}. \tag{33.25}$$

Учитывая формулу

$$\delta(k\boldsymbol{n}+k'\boldsymbol{n}')=k^{-2}\delta(k+k')\,\delta(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{n}'), \tag{33.26}$$

где $\delta(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{n}')$ определяется равенством

$$\int \delta(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{n}')\,\varphi(\boldsymbol{n}')\,d\Omega'=\varphi(\boldsymbol{n})$$

($d\Omega'=d\boldsymbol{n}'$), из (25) и (23) легко получить

$$[g^{\text{п}}_{\boldsymbol{n}\alpha}(\omega),\ g^{\text{п}}_{\boldsymbol{n}'\beta}(\omega')]=[g^{\text{у}}_{\boldsymbol{n}\alpha}(\omega),\ g^{\text{у}}_{\boldsymbol{n}'\beta}(\omega')]= \\ =-\hbar\omega\delta(\omega+\omega')\,\delta(\boldsymbol{n}-\boldsymbol{n}')\,\delta_{\alpha\beta}.$$

Следовательно, в данном случае справедливы соотношения (14) при $s=(\boldsymbol{n},\ \alpha)$.

3. Введение функций рассеяния $U_{1,2\ldots n}$. Процесс рассеяния характеризуется функциями $U_{1,2\ldots n}$, которые определяются следующей формулой:

$$g^{\text{у}}_1=U_{1,2}g^{\text{п}}_2+{}^1/_2U_{1,23}g^{\text{п}}_2g^{\text{п}}_3+{}^1/_6U_{1,234}g^{\text{п}}_2g^{\text{п}}_3g^{\text{п}}_4+\cdots \tag{33.27}$$

Следовательно, зная функции рассеяния, можно найти уходящие волны по данным падающим. Под индексами 1, 2, ... в (27) подразумеваются пары $(s_1,\ t_1)$, $(s_2,\ t_2)$, ... во временном представлении и пары $(s_1\omega_1)$, $(s_2\omega_2)$, ... в спектральном представлении. По дважды встречающимся индексам производится суммирование или интегрирование.

Возможны эквивалентные варианты, когда под 1, ... подразумеваются α_1, $\boldsymbol{n}_1$, k_1, ..., или α_1, $\boldsymbol{k}_1$, ..., или α_1, $\boldsymbol{r}_1$, ..., однако мы для определенности будем придерживаться первого, не пространственного, а временного варианта.

Равенство (27) понимается в феноменологическом макроскопическом смысле, когда флуктуации не принимаются во внимание. Вспоминая о флуктуациях, которым подвержены функции или операторы $g_1^{\text{п}}$, $g_1^{\text{у}}$, равенство (27) можно уточнить, записав его в виде

$$\langle g_1^{\text{у}}\rangle = U_{1,2}\langle g_2^{\text{п}}\rangle + {}^1/_2 U_{1,23}\langle g_2^{\text{п}},\ g_3^{\text{п}}\rangle + \cdots$$

Из определения функций рассеяния вытекает, что они удовлетворяют условиям причинности, которые во временном представлении записываются так:

$$U_{s_1,\, s_2 \ldots s_m}(t_1;\ t_2,\ \ldots,\ t_m) = 0$$

при $t_1 < \max(t_2, \ldots, t_m)$, а также условиям симметрии типа $U_{1,23} = U_{1,32}$.

4. Функции рассеяния и поглощение энергии. Функции рассеяния $U_{1,2\ldots m}$ характеризуют не только рассеяние волн, но и поглощение энергии. Как видно из (13), энергию волн можно представить как сумму энергий приближающихся и удаляющихся волн:

$$W = W^{\text{п}} + W^{\text{у}},$$

где

$$W^{\text{п}} = {}^1/_2 \sum_s \int [g_s^{\text{п}}(t)]^2\, dt, \qquad W^{\text{у}} = {}^1/_2 \sum_s \int [g_s^{\text{у}}(t)]^2\, dt.$$

Последние равенства относятся к временному представлению. В произвольном представлении их можно записать в виде

$$W^{\text{п}} = {}^1/_2 J_{12} g_1^{\text{п}} g_2^{\text{п}}, \quad W^{\text{у}} = {}^1/_2 J_{12} g_1^{\text{у}} g_2^{\text{у}}.$$

Входящая сюда матрица J_{12} во временном и в спектральном представлении соответственно имеет вид

$$J_{12} = \delta_{s_1 s_2}\delta(t_1 - t_2), \quad J_{12} = \delta_{s_1 s_2}\delta(\omega_1 + \omega_2), \tag{33.28}$$

т. е. совпадает с метрическим тензором (16.18).

Вследствие (27) энергия уходящих волн оказывается такой:

$$W^{\text{у}} = {}^1/_2 \left[J_{12} U_{1,3} U_{2,4} g_3^{\text{п}} g_4^{\text{п}} + J_{12} U_{1,3} U_{2,45} g_3^{\text{п}} g_4^{\text{п}} g_5^{\text{п}} + \cdots\right]. \tag{33.29}$$

Разность $W^{\text{п}} - W^{\text{у}}$ есть поглощенная энергия. Должно выполняться неравенство

$$W^{\text{у}} \leqslant W^{\text{п}}, \tag{33.30}$$

причем знак равенства относится к случаю отсутствия поглощения, а знак меньше — к случаю, когда поглощение энергии имеется. Если рассеяние является чисто линейным, то вследствие (29) и (30) имеем неравенство

$$W^{\text{п}} - W^{\text{у}} = {}^1/_2 \left(J_{12} g_1^{\text{п}} g_2^{\text{п}} - J_{34} U_{3,1} U_{4,2} g_1^{\text{п}} g_2^{\text{п}}\right) \geqslant 0.$$

Оно означает, что матрица $J_{12} - J_{34} U_{3,1} U_{4,2}$ является неотрицательно определенной:

$$J_{12} - J_{12} U_1 U_2 = \text{неотр. оп.} \quad \text{или} \quad J - U^{\text{т}} J U = \text{неотр. оп.}$$

В случае отсутствия поглощения имеем $U^{\text{т}} J U = J$.

В заключение этого пункта отметим, что при помощи матрицы (28) перестановочные соотношения (14) записываются в виде

$$[g_1^{\text{п}},\ g_2^{\text{п}}] = [g_1^{\text{у}},\ g_2^{\text{у}}] = i\hbar p_1 J_{12}, \tag{33.31}$$

где, как и раньше, p_1 есть $\partial/\partial t_1$ во временном и $i\omega_1$ в спектральном представлениях.

5. Упрощенное описание рассеяния волн. Введем величины $u_s^{\text{п}}(\omega)$, $u_s^{\text{у}}(\omega)$, имеющие смысл средней мощности падающих или уходящих волн при фиксированной частоте $\omega > 0$ и индексе s.

Точное определение $u_s^{\text{п, у}}(\omega)$ будет ясно из дальнейшего (п. 34.3). Пока же с некоторой долей условности положим

$$u_s^{\text{п}}(\omega) = C\langle[g_s^{\text{п}}(\omega),\ g_s^{\text{п}}(-\omega)]_+\rangle,\quad u_s^{\text{у}} = C\langle[g_s^{\text{у}}(\omega),\ g_s^{\text{у}}(-\omega)]_+\rangle, \tag{33.32}$$

причем коэффициент пропорциональности C в обеих формулах один и тот же. При упрощенном описании рассеяния и поглощения волн принимается во внимание лишь перераспределение энергии и вместо (27) берется равенство

$$u_1^{\text{у}} = R_{1,2}u_2^{\text{п}} + {}^1/_2 R_{1,\,23}u_2^{\text{п}}u_3^{\text{п}} + \ldots, \tag{33.33}$$

где 1, 2, ... имеют смысл пар $(s_1,\ \omega_1)$, $(s_2,\ \omega_2)$, ...

Определяемые данными равенствами функции $R_{1,2\ldots}$ можно назвать энергетическими функциями рассеяния. Конечно, описание рассеяния волн равенством (33) весьма неполно и приближенно, так как при этом не учитываются когерентные свойства волн. Однако именно указанные представления о перераспределении энергии (в случае линейного рассеяния) имеются в виду при формулировке обычного закона Кирхгофа. Содержание этого закона будет рассмотрено в п. 34.3.

Если проинтегрировать $R_{s_1,\,s}(\omega_1,\ \omega)$ по ω_1 и просуммировать по s_1, то получим коэффициент отражения

$$R_s(\omega) = \sum_{s_1}\int_0^\infty R_{s_1,\,s}(\omega_1,\ \omega)\,d\omega_1, \tag{33.34}$$

соответствующий фиксированным ω, s, а разность

$$A_s(\omega) = 1 - R_s(\omega) \tag{33.35}$$

есть поглощательная способность. Она указывает, какая доля падающей энергии при заданных ω и s поглощается в случае линейного рассеяния.

При линейном рассеянии равенство (27) в спектральном представлении имеет вид

$$g_{s_1}^{\text{у}}(\omega_1) = \sum_{s_2}\int U_{s_1,\,s_2}(\omega_1,\ \omega_2)\,g_{s_2}^{\text{п}}(\omega_2)d\omega_2. \tag{33.36}$$

Подставляя (36) во второе равенство (32), получаем

$$u^{\text{у}}_{s_1}(\omega_1) =$$
$$= \sum_{s_2 s_3} \int d\omega_2\, d\omega_3 U_{s_1,\, s_2}(\omega_1,\ \omega_2)\, U_{s_1,\, s_3}(-\omega_1,\ -\omega_3)\, C \left\langle [g^{\text{п}}_{s_2}(\omega_2),\ g^{\text{п}}_{s_3}(-\omega_3)] \right\rangle. \tag{33.37}$$

Это точное (при линейном рассеянии) равенство следует сравнить с приближенным равенством (33), которое в случае линейного рассеяния имеет вид $u^{\text{у}}_1 = R_{1,\,2} u^{\text{п}}_2$, т. е.

$$u^{\text{у}}_{s_1}(\omega_1) = \sum_{s_2} \int d\omega_2 R_{s_1,\, s_2}(\omega_1,\ \omega_2)\, C \left\langle [g^{\text{п}}_{s_2}(\omega_2),\ g^{\text{п}}_{s_2}(-\omega_2)]_+ \right\rangle. \tag{33.38}$$

В рамках применимости формулы (33) выражения в правых частях (37) и (38) должны быть приблизительно равны:

$$C \sum_{s_2 s_3} \int d\omega_2\, d\omega_3 U_{s,\, s_2}(\omega,\ \omega_2)\, U_{s,\, s_3}(-\omega,\ -\omega_3) \left\langle [g^{\text{п}}_{s_2}(\omega_2),\ g^{\text{п}}_{s_3}(-\omega_3)]_+ \right\rangle =$$
$$= C \sum_{s_2} \int_0^{\infty} d\omega_2 R_{s,\, s_2}(\omega,\ \omega_2) \left\langle [g^{\text{п}}_{s_2}(\omega_2),\ g^{\text{п}}_{s_2}(-\omega_2)]_+ \right\rangle. \tag{33.39}$$

Конечно, это равенство справедливо не всегда, поэтому и равенство (33) можно использовать не всегда.

§ 34. Линейные и квадратичные ФДС (обобщенные законы Кирхгофа)

1. Соотношение взаимности. Будем выводить ФДС в кирхгофовой форме для того случая, когда для каждого фиксированного s справедливы формулы (33.8). При этом результаты будут иметь общее значение, так как равенства типа (33.8), точнее, равенства

$$\begin{aligned} h_s(z_s,\ t) &= (R_s/2)^{1/2}\, [g^{\text{п}}_s(t + z_s/v_s) + g^{\text{у}}_s(t - z_s/v_s)], \\ J_s(z_s,\ t) &= (2R_s)^{-1/2}\, [g^{\text{п}}_s(t + z_s/v_s) - g^{\text{у}}_s(t - z_s/v_s)], \end{aligned} \tag{34.1}$$

справедливы в общем случае. При этом индекс s может иметь составной характер (скажем, быть парой α, $\boldsymbol{n}$). В (1) h_s — термодинамические силы, сопряженные с внутренними термодинамическими параметрами $B_s = \int J_s(t)\, dt$.

Предполагаем, что волновые системы подходят к рассеивающему телу в точках $z_s = 0$. Полагая в (1) z_s равными нулю, будем иметь

$$\begin{aligned} h_s(t) &= (R_s/2)^{1/2}\, [g^{\text{п}}_s(t) + g^{\text{у}}_s(t)], \\ J_s(t) &= (2R_s)^{-1/2}\, [g^{\text{п}}_s(t) - g^{\text{у}}_s(t)]. \end{aligned} \tag{34.2}$$

Коротко эти формулы записываются так:

$$h_1 = 2^{-1/2} S^{-1}_{12} (g^{\text{п}}_2 + g^{\text{у}}_2), \quad J_1 = 2^{-1/2} S_{12} (g^{\text{п}}_2 - g^{\text{у}}_2), \tag{34.3}$$

где индекс 1 обозначает $(s_1,\ t_1)$ и т. п.; $S_{12} = R^{-1/2}_{s_1} \delta_{s_1 s_2} \delta(t_{12})$.

Нужно иметь в виду, однако, что формулы (3) справедливы только во временном представлении и не являются инвариантными относительно преобразований (16.9). Дело в том, что, как указывалось в п. 16.2, силы h_1 являются контравариантными векторами, если B_1 и J_1 считать ковариантными. Чтобы сделать формулы (3) инвариантными, в них следует вставить метрический тензор g_{12}, входящий в (16.17). В данной главе будем обозначать его через J_{12}, что соответствует (33.28). Кроме J_{12} имеется еще контравариантный метрический тензор $J^{12} = J_{12}^{-1}$ (в спектральном представлении $J^{12} = J_{12}$). Считая $g_1^{\text{п}}$, $g_1^{\text{у}}$ ковариантными и записывая контравариантные индексы вверху, вместо (3) будем иметь

$$h^1 = 2^{-1/2} J^{12} (S^{-1})_2^3 (g_3^{\text{п}} + g_3^{\text{у}}), \quad J_1 = 2^{-1/2} S_1^2 (g_2^{\text{п}} - g_2^{\text{у}}). \tag{34.4}$$

Если никаких других представлений, кроме временного и спектрального, не рассматривается, то контравариантные индексы можно писать внизу и первую формулу (4) брать в виде

$$h_1 = 2^{-1/2} J_{12} S_{23}^{-1} (g_3^{\text{п}} + g_3^{\text{у}}) \equiv 2^{-1/2} J_1 S_1^{-1} (g_1^{\text{п}} + g_1^{\text{у}}). \tag{34.5}$$

В дальнейшем можно поступать двояко. Во-первых, можно использовать формулы (4), (5), во-вторых, можно использовать более простые формулы (3) временного представления, а затем после окончания выкладок перейти к общему представлению в результирующих формулах. Выберем последний вариант.

Силы, стоящие в (2) или (3), приложены к рассеивающему телу, а потоки $J_s(t) = \dot{B}_s(t)$ — это реальные потоки, имеющиеся на поверхности тела, которые соответствуют изменению внутренних параметров B_s этого тела. Функции $h_s(t)$ и $J_s(t)$ связаны между собой универсальными равенствами (16.8) или (20.5). В последнем из них $Z_{1,2\ldots m}$ — импедансы, характеризующие рассеивающее тело. Подставляя (3) в (20.5), находим

$$S_1^{-1}(g_1^{\text{п}} + g_1^{\text{у}}) = Z_1 S_1 (g_1^{\text{п}} - g_1^{\text{у}}) + \\ + 2^{-3/2} Z_{1,23} S_2 S_3 (g_2^{\text{п}} - g_2^{\text{у}})(g_3^{\text{п}} - g_3^{\text{у}}) + \cdots \tag{34.6}$$

Если ограничиться линейным приближением, следует отбросить члены с $Z_{1,23}$ и т. п. Разрешая линейное равенство относительно $g_1^{\text{у}}$, будем иметь

$$g_1^{\text{у}} = (S_1 Z_1 S_1 + I_1)^{-1} (S_1 Z_1 S_1 - I_1) g_1^{\text{п}}, \tag{34.7}$$

где I_1 — единичная (тождественная) матрица.

Сравнивая (7) с (33.27), находим матрицу $U_{1,2}$, точнее, выражаем ее через $Z_{1,2}$. Соответствующее равенство в матричной форме записи имеет вид

$$U = (SZS + I)^{-1} (SZS - I) \text{ или } U = I - 2(SZS + I)^{-1}. \tag{34.8}$$

Произведем в полученном выражении операцию временного сопряжения. Поскольку матрица S имеет вид $R_{s_1}^{-1/2} \delta_{s_1,s_2} \delta(t_{12})$, где R_s — положительные числа, операция временного сопряжения ее не меняет: $S^{\text{в}} = S$ (кроме того, она симметрична: $S^{\text{т}} = S$). Учитывая это, из (8) будем иметь

$$U^{\text{в}} = I - 2\,(SZ^{\text{в}}S + I)^{-1}. \tag{34.9}$$

Но импеданс $Z_{1,2}$ обладает свойством $Z^{\text{в}} = Z^{\text{т}}$, эквивалентным свойству (20.14). Следовательно, из (9) получаем

$$U^{\text{в}} = I - 2\,(SZ^{\text{т}}S + I)^{-1} = U^{\text{г}},$$

т. е.

$$U^{\text{в}}_{1,2} = U_{2,1}. \tag{34.10}$$

Переходя к произвольному представлению, это соотношение, разумеется, следует несколько изменить. В самом деле, из ковариантной записи

$$g^{\text{у}}_1 = U_{1,}^{;\,2} g^{\text{п}}_2 + {}^1/_2 U_{1,}^{;\,23} g^{\text{п}}_2 g^{\text{п}}_3 + \cdots$$

формулы (33.27) видно, что у матрицы линейного рассеяния один индекс ковариантный, а другой контравариантный. Поскольку операция временного сопряжения не меняет ковариантный индекс на контравариантный и наоборот, равенство $(U_{1,}^{;\,2})^{\text{в}} = U_{2,}^{;\,1}$ невозможно. Соотношение (10) следует поменять на соотношение взаимности:

$$J_{24}\,(U_{1,}^{;\,4})^{\text{в}} = J_{13} U_{2,}^{;\,3} \quad \text{или} \quad U^{\text{в}}_{2,1} = U_{1,2} \tag{34.11}$$

при $U_{1,2} = U_{1,}^{;\,3} J_{32}$. Если все индексы, как в (5), писать внизу, то соотношение (10) следует прокорректировать, поменяв его на равенство $U^{\text{в}}_{1,2} J_2 = U_{2,1} J_1$. Такое равенство мы получим, если повторим вывод, исходя из (4), (5).

2. Линейное ФДС. Введем в рассмотрение случайные силы $\mathscr{E}_s\,(t)$. Случайные потоки $J_1 = B_1$ определяются равенством

$$J_1 = Y_{1,2}\,(h_2 + \mathscr{E}_2) + {}^1/_2 Y_{1,23}\,(h_2 + \mathscr{E}_2)\,(h_3 + \mathscr{E}_3) + \ldots, \tag{34.12}$$

которое эквивалентно (20.16) в приближении (20.19), (20.32). Разрешая (12) относительно $h + \mathscr{E}$, имеем

$$h_1 + \mathscr{E}_1 = Z_1 J_1 + {}^1/_2 Z_{1,23} J_2 J_3 + \ldots, \tag{34.13}$$

причем в линейном приближении

$$h_1 + \mathscr{E}_1 = Z_1 J_1. \tag{34.14}$$

Переменные h, J, $g^{\text{п}}$, $g^{\text{у}}$, входящие в (3), можно трактовать как случайные или (в квантовом случае) операторные. Подставляя (3) в (14), получаем

$$g^{\text{п}}_1 + g^{\text{у}}_1 + 2^{1/2} S_1 \mathscr{E}_1 = S_1 Z_1 S_1\,(g^{\text{п}}_1 - g^{\text{у}}_1).$$

Разрешая это равенство относительно $g^{\text{у}}_1$, находим

$$g^{\text{у}}_1 = (S_1 Z_1 S_1 + I_1)^{-1}\,[(S_1 Z_1 S_1 - I_1)\,g^{\text{п}}_1 - 2^{1/2} S_1 \mathscr{E}_1].$$

Если учесть (8), то полученную формулу можно записать в виде

$$g^{\text{п}}_1 = U_1 g^{\text{п}}_1 - 2^{-1/2}\,(I_1 - U_1)\,S_1 \mathscr{E}_1. \tag{34.15}$$

Используем данное равенство для того, чтобы найти коррелятор уходящей волны. Если падающую волну $g_1^{\text{п}}$ считать фиксированной и вычислять условный коррелятор, то будем иметь

$$U_{12} \equiv \langle g_1^{\text{у}},\ g_2^{\text{у}} \rangle_{g^{\text{п}}} = {}^1/_2 (I_1 - U_1)(I_2 - U_2) S_1 S_2 \langle \mathscr{E}_1,\ \mathscr{E}_2 \rangle. \tag{34.16}$$

Коррелятор (20.21) случайных сил $\mathscr{E}$ определяется формулой (20.24). Ее учет дает

$$U_{12} = {}^1/_2 kT\Theta_2^- (I_1 - U_1) S_1 (Z_{1,\,2} + Z_{2,\,1}) S_2 \left(I_2 - U_2^{\text{т}}\right). \tag{34.17}$$

Теперь примем во внимание вытекающую из (8) формулу $SZS = (I - U)^{-1} (I + U)$.

Вследствие нее имеем

$$(I - U) S (Z + Z^{\text{т}}) S (I - U^{\text{т}}) =$$
$$= (I + U)(I - U^{\text{т}}) + (I - U)(I + U^{\text{т}}) = 2 (I - UU^{\text{т}}),$$

и поэтому из (17) находим

$$U_{12} = kT\Theta_2^- (I_{12} - U_{13} U_{23}) \equiv kT\Theta_2^- (1 - U_1 U_2) I_{12}. \tag{34.18}$$

Легко понять, что полученное равенство в ковариантной форме, т. е. в форме, пригодной при любых представлениях, записывается так:

$$U_{12} = kT\Theta_2^- (1 - U_1 U_2) J_{12}, \tag{34.19}$$

или более подробно

$$U_{12} = kT\Theta_2^- \left(J_{12} - U_{1,}^{;3} U_{2,}^{;4} J_{34}\right).$$

Из (19) можно найти и симметризованный коррелятор:

$$U_{12}^{\text{sym}} = {}^1/_2 (U_{12} + U_{21}) = kT\Theta_2 (1 - U_1 U_2) J_{12}. \tag{34.20}$$

Используя равенство (15), нетрудно найти также безусловный коррелятор:

$$\langle g_1^{\text{у}},\ g_2^{\text{у}} \rangle = U_1 U_2 \langle g_1^{\text{п}},\ g_2^{\text{п}} \rangle + 2^{-1} (I_1 - U_1)(I_2 - U_2) S_1 S_2 \langle \mathscr{E}_1,\ \mathscr{E}_2 \rangle -$$
$$- 2^{-1/2} U_1 (I_2 - U_2) S_2 \langle g_1^{\text{п}},\ \mathscr{E}_2 \rangle - 2^{-1/2} (I_1 - U_1) S_1 U_2 \langle \mathscr{E}_1,\ g_2^{\text{п}} \rangle, \tag{34.21}$$

причем корреляторы $\langle g^{\text{п}},\ \mathscr{E} \rangle$ обращаются в нуль вследствие статистической независимости между $g^{\text{п}}$ и $\mathscr{E}$. Дело в том, что в стохастическом представлении (20.43) функции $\xi^{(\sigma)}$ являются инновациями, т. е. описывают вновь возникающие флуктуации, которые статистически независимы ни от чего, что было до этого. В рассматриваемом случае они возникают в рассеивающем теле и не зависят от приближающихся волн $g^{\text{п}}$. В линейном приближении равенство (20.43) сводится к равенству $\mathscr{E}_1 = \sum\limits_{\sigma} S_{12}^{(\sigma)} \xi_2^{(\sigma)}$. Следовательно, в этом приближении $g^{\text{п}}$ и $\mathscr{E}$ статистически независимы. Опуская перекрестные корреляторы, из (21) имеем

$$\langle g_1^{\text{у}},\ g_2^{\text{у}} \rangle = U_1 U_2 \langle g_1^{\text{п}},\ g_2^{\text{п}} \rangle + \langle g_1^{\text{у}},\ g_2^{\text{у}} \rangle =$$
$$= U_1 U_2 \langle g_1^{\text{п}},\ g_2^{\text{п}} \rangle + kT\Theta_2^- (1 - U_1 U_2) J_{12}. \tag{34.22}$$

Здесь приняты во внимание (16) и (19).

Используя найденную формулу, можно найти равновесный коррелятор $\langle g_1^{\text{п}}, g_1^{\text{п}}\rangle_0$, соответствующий фиксированной температуре T. Будем предполагать, что все падающие волны соответствуют равновесным тепловым флуктуациям при температуре T, такую же температуру имеет рассеивающее тело. Тогда все волновые системы будут находиться в состоянии теплового равновесия, и удаляющиеся волны также будут представлять собой равновесные флуктуации, соответствующие той же температуре. В силу равноправия направлений при тепловом равновесии флуктуирующие волны, идущие в различных направлениях, должны иметь одинаковые статистические свойства. Поэтому

$$\langle g_1^{\text{у}}, g_2^{\text{у}}\rangle_0 = \langle g_1^{\text{п}}, g_2^{\text{п}}\rangle_0. \tag{34.23}$$

Учитывая (23), из (22) получаем

$$(1 - U_1U_2)\langle g_1^{\text{п}}, g_2^{\text{п}}\rangle_0 = kT\Theta_2^-(1 - U_1U_2)J_{12}.$$

Отсюда вытекает, что

$$\langle g_1^{\text{п}}, g_2^{\text{п}}\rangle_0 = kT\Theta_2^- J_{12} = kT\Theta_1^+ J_{12}. \tag{34.24}$$

Следовательно, симметризованный коррелятор имеет вид

$${}^1/_2\,\langle [g_1^{\text{п}}, g_2^{\text{п}}]_+\rangle_0 = kT\Theta_1 J_{12}. \tag{34.25}$$

Теперь предположим, что падающие волны есть равновесные флуктуации, соответствующие температуре T_0, не совпадающей с температурой T рассеивающего тела. Из (22) при учете (24) для этого случая будем иметь

$$\langle g_1^{\text{у}}, g_2^{\text{у}}\rangle = kT_0\Theta_2^-(T_0)U_1U_2J_{12} + kT\Theta_2^-(T)(1 - U_1U_2)J_{12}. \tag{34.26}$$

Формула для симметризованного коррелятора имеет аналогичный вид:

$${}^1/_2\,\langle [g_1^{\text{у}}, g_2^{\text{у}}]_+\rangle = U_1U_2kT_0\Theta_1(T_0)J_{12} + (1 - U_1U_2)kT\Theta_1(T)J_{12}. \tag{34.27}$$

Здесь согласно принятым обозначениям

$$\Theta_1(T) = (i\hbar p_1/kT)\Gamma_1(T) = [i\hbar p_1/(2kT)]\operatorname{cth}[i\hbar p_1/(2kT)].$$

Полезно указать, какой вид имеет функция $\Theta_1(T)\ J_{12}$ в спектральном представлении:

$$\Theta_1 J_{12} = [\hbar\omega_1/(2kT)]\operatorname{cth}[\hbar\omega_1/(2kT)]\,\delta(\omega_1 + \omega_2)\,\delta_{s_1s_2}. \tag{34.28}$$

В заключение этого пункта отметим, что из (26) можно получить средний коммутатор:

$$\langle [g_1^{\text{у}}, g_2^{\text{у}}]\rangle = kT(\Theta_1^+ - \Theta_1^-)(U_1U_2 + 1 - U_1U_2)J_{12} = i\hbar p_1 J_{12}.$$

Это равенство согласуется с (33.31).

3. Спектральная плотность излученных волн и переход к обычному закону Кирхгофа. Равенство (15) коротко можно записать так:

$$g_1^{\text{у}} = U_1 g_1^{\text{п}} + g_1^{\text{изл}},$$

где $U_1 g_1^{\text{п}}$ — рассеянные волны, а $g_1^{\text{изл}}$ — излученные волны. При этом выражение (20) можно интерпретировать как симметризованный коррелятор излученных волн:

$$\tfrac{1}{2}\left\langle[g_1^{\text{изл}},\ g_2^{\text{изл}}]_+\right\rangle = kT(1-U_1U_2)\,\Theta_1 J_{12}. \tag{34.29}$$

Если ввести спектральную плотность излученных волн

$$S_{ss'}^{\text{изл}}(\omega) = \int \exp(-i\omega t_{12})\cdot\tfrac{1}{2}\left\langle[g_s^{\text{изл}}(t_1),\ g_{s'}^{\text{изл}}(t_2)]_+\right\rangle dt_{12}, \tag{34.30}$$

то будем иметь

$$\tfrac{1}{2}\left\langle[g_s^{\text{изл}}(\omega_1),\ g_{s'}^{\text{изл}}(\omega_2)]_+\right\rangle = S_{ss'}^{\text{изл}}(\omega_1)\,\delta(\omega_1+\omega_2) \tag{34.31}$$

по аналогии с (П6.2). Взяв равенство (29) в спектральном представлении и подставив в его левую часть равенство (31), получим

$$S_{ss'}^{\text{изл}}(\omega_1)\,\delta(\omega_1+\omega_2) = kT(1-U_1U_2)\,\Theta_1 J_{12}. \tag{34.32}$$

Вследствие (28) входящую сюда дельта-функцию $\delta(\omega_1+\omega_2)$ можно сократить.

Рассмотрим теперь энергию излучаемых волн. Из формулы (33.13) видно, что $\sum\limits_s [g_s^{\text{у}}(t)]^2/2$ имеет смысл энергии или, точнее, мощности удаляющихся волн. Аналогично

$$N^{\text{изл}} = \tfrac{1}{2}\sum_s \left\langle[g_s^{\text{изл}}(t)]^2\right\rangle \tag{34.33}$$

есть средняя мощность излучаемых волн. Записав преобразование, обратное преобразованию (30), и положив в нем $t_{12}=0$, нетрудно получить

$$\left\langle[g_s^{\text{изл}}(t)]^2\right\rangle = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} S_{ss}^{\text{изл}}(\omega)\,d\omega = \frac{1}{\pi}\int\limits_{0}^{\infty} S_{ss}^{\text{изл}}(\omega)\,d\omega \tag{34.34}$$

и, следовательно,

$$N^{\text{изл}} = \frac{1}{2\pi}\sum_s^{\infty}\int\limits_0^{\infty} S_{ss}^{\text{изл}}(\omega)\,d\omega. \tag{34.35}$$

Величину

$$u_s^{\text{изл}}(\omega) = \frac{1}{2\pi}S_{ss}^{\text{изл}}(\omega) \tag{34.36}$$

естественно интерпретировать как плотность излучаемой мощности при фиксированных s и $\omega > 0$. В силу (31) последнему равенству можно придать вид

$$u_s^{\text{изл}}(\omega) = [4\pi\delta(0)]^{-1}\left\langle[g_s^{\text{изл}}(\omega),\ g_s^{\text{изл}}(-\omega)]_+\right\rangle.$$

Данное равенство позволяет конкретизировать входящую в (33.32) константу.

Полагая в (32) $s=s'$, $\omega_1=-\omega_2$, поделив на δ (0) и применяя более подробную запись, будем иметь

$$S_{ss}^{\text{изл}}(\omega) = f(\omega) - [\delta(0)]^{-1}\sum_{s_3}\int d\omega_3\,d\omega_4 U_{ss_3}(\omega,\ \omega_3)\times$$
$$\times U_{ss_3}(-\omega,\ -\omega_4)\,f(\omega_3)\,\delta(\omega_3-\omega_4), \tag{34.37}$$

где $f(\omega) = {}^1/_2\hbar\omega \operatorname{cth}({}^1/_2\beta\hbar\omega)$ в силу (28). Благодаря (25) функция $f(\omega_3)\,\delta(\omega_3 - \omega_4)$ является коррелятором равновесных флуктуаций. Применяя формулу (33.39) для случая равновесно флуктуирующих падающих волн, можно преобразовать второй член в (37), выразив его через $R_{1,2}$. После этого будем иметь

$$S_{ss}^{\text{изл}}(\omega) = f(\omega) - \sum_{s'} \int_0^\infty d\omega' R_{s,s'}(\omega, \omega') f(\omega').$$

Чтобы значение $\delta(0)$ в предыдущих формулах имело смысл, следует взять аппроксимацию дельта-функции, что связано с выбором конечного временного интервала интегрирования в (33.13). Подставляя найденное равенство в (36) и учитывая вид функции $f(\omega)$, получим

$$u_s^{\text{изл}}(\omega) = \frac{\hbar\omega}{4\pi} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} - \sum_{s'} \int_0^\infty d\omega' R_{s,s'}(\omega, \omega') \frac{\hbar\omega'}{4\pi} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega'}{2kT}. \tag{34.38}$$

Интегрируя данное выражение по частоте и суммируя по s в соответствии с (35), находим

$$N^{\text{изл}} \equiv \sum_s \int_0^\infty u_s^{\text{изл}}(\omega)\, d\omega = \sum_s \int_0^\infty \frac{\hbar\omega}{4\pi} \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) [1 - R_s(\omega)]\, d\omega =$$

$$= \sum_s \int_0^\infty \frac{\hbar\omega}{4\pi} \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) A_s(\omega)\, d\omega, \tag{34.39}$$

где учтены формулы (33.34) и (33.35). Равенства (38) и (39) являются возможными формулировками закона Кирхгофа. Второе из этих равенств представляет собой интегральную формулировку этого закона. Дифференциальную формулировку закона Кирхгофа можно получить из (38), если предположить, что $R_{ss'}(\omega, \omega')$ имеет дельтообразный вид:

$$R_{ss'}(\omega, \omega') = R_{s'}(\omega')\, \delta_{ss'}\, \delta(\omega - \omega').$$

Тогда (38) дает

$$u_s^{\text{изл}}(\omega)/A_s(\omega) = (\hbar\omega/4\pi) \operatorname{ctg}(\hbar\omega/2kT). \tag{34.40}$$

Согласно полученному равенству отношение $u_s^{\text{изл}}(\omega)/A_s(\omega)$ не зависит от s и свойств тела и равно универсальной функции от T и ω.

4. Трехмерный вариант закона Кирхгофа. При выводе (37) из (32) было предположено, что $\delta_{ss} = 1$. Это условие не выполняется в случае трехмерного рассеяния, рассмотренного в п. 33.2, когда в роли s выступает пара $(\alpha, \boldsymbol{n})$ и когда $J_{12} = \delta_{\alpha_1\alpha_2} \delta(\boldsymbol{n}_1 - \boldsymbol{n}_2)\, \delta(\omega_1 + \omega_2)$, так что $\delta_{ss} = \delta(\boldsymbol{n} - \boldsymbol{n}) = \infty$. В этом случае следует несколько видоизменить вывод закона Кирхгофа.

В трехмерном случае вместо (33.32) мощности приходящих и уходящих волн целесообразно определить так:

$$u^{\text{п}}_{\alpha n}(\omega) = Cn_z \langle [g^{\text{п}}_{\alpha n}(\omega),\ g^{\text{п}}_{\alpha n}(-\omega)]_+ \rangle,$$

$$u^{\text{у}}_{\alpha n}(\omega) = Cn_z \langle [g^{\text{у}}_{\alpha n}(\omega),\ g^{\text{у}}_{\alpha n}(-\omega)]_+ \rangle,$$

где $\omega > 0$. Учитывая (33.23), последние равенства можно писать также в виде

$$\begin{aligned} u^{\text{п}}_{\alpha}(\boldsymbol{k}) &= C\frac{k_z}{k}\langle [g^{\text{п}}_{\alpha}(\boldsymbol{k}),\ g^{\text{п}}_{\alpha}(-\boldsymbol{k})]_+ \rangle, \\ u^{\text{у}}_{\alpha}(\boldsymbol{k}) &= C\frac{k_z}{k}\langle [g^{\text{у}}_{\alpha}(\boldsymbol{k}),\ g^{\text{у}}_{\alpha}(-\boldsymbol{k})]_+ \rangle. \end{aligned} \qquad (34.41)$$

Значения $u^{\text{у}}_{\alpha}(\boldsymbol{k})$ при $k_z > 0$ соответствуют волнам, уходящим направо от рассеивающего слоя, а при $k_z < 0$ — волнам, уходящим налево (см. рис. 33.2).

Используя (41) и равенство $g^{\text{у}}_1 = U_{1,2}g^{\text{п}}_2$, как и в п. 33.5, нетрудно получить, что условием справедливости формулы (33.33), взятой для случая линейного рассеяния, является равенство

$$C\frac{k_z}{k}\sum_{\beta,\gamma}\int d\boldsymbol{k}_2\, d\boldsymbol{k}_3 U_{\alpha,\beta}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}_2)\, U_{\alpha,\gamma}(-\boldsymbol{k},-\boldsymbol{k}_3)\, \langle [g^{\text{п}}_{\beta}(\boldsymbol{k}_2), g^{\text{п}}_{\gamma}(-\boldsymbol{k}_3)]_+ \rangle =$$

$$= C\sum_{\beta}\int d\boldsymbol{k}_2 R_{\alpha,\beta}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{k}_2)\,(k_z/k)_2 \langle [g^{\text{п}}_{\beta}(\boldsymbol{k}_2),\ g^{\text{п}}_{\beta}(-\boldsymbol{k}_2)]_+ \rangle, \qquad (34.42)$$

заменяющее (33.39).

Введем пространственную спектральную плотность

$$G^{(+)}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}) = \int \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_{12})\cdot {}^1/_2 \langle [g^{\text{изл}}_{\alpha}(\boldsymbol{r}_1),\ g^{\text{изл}}_{\beta}(\boldsymbol{r}_2)]_+ \rangle^{(+)}\, d\boldsymbol{r}_{12} \qquad (34.43)$$

для излучаемых волн в области справа от рассеивающего слоя. Верхний индекс + у коррелятора $\langle [g^{\text{изл}}_{\alpha}(\boldsymbol{r}_1), g^{\text{изл}}_{\beta}(\boldsymbol{r}_2)]_+ \rangle^{(+)}$ означает, что $z_1 + z_2 > 0$. Аналогичным образом можно ввести спектральную плотность

$$G^{(-)}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}) = \int \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_{12})\cdot {}^1/_2 \langle [g^{\text{изл}}_{\alpha}(\boldsymbol{r}_1),\ g^{\text{изл}}_{\beta}(\boldsymbol{r}_2)]_+ \rangle^{(-)}\, d\boldsymbol{r}_{12}, \qquad (34.44)$$

соответствующую волнам, излучаемым по другую сторону от рассеивающего слоя.

Мощность излучения с единицы поверхности определим как z-компоненту усредненного вектора Пойнтинга $\boldsymbol{S} = [\boldsymbol{E}\boldsymbol{H}]$ излучаемых волн. Рассматривая сначала область $z > 0$, лежащую справа от рассеивающего слоя, нетрудно получить

$$N^{(+)} \equiv \langle S_z \rangle_{z>0} = {}^1/_2 (2\pi)^{-3} \sum_{\alpha} \int G^{(+)}_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{k}) \frac{k_z}{k}\, d\boldsymbol{k} =$$

$$= (2\pi)^{-3} \sum_{\alpha} \int_{k_z>0} G^{(+)}_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{k}) \frac{k_z}{k}\, d\boldsymbol{k}. \qquad (34.45)$$

Аналогичным образом для области, лежащей по другую сторону от слоя, имеем

$$N^{(-)} \equiv \langle S_z \rangle_{z<-d} = {}^1/_2\,(2\pi)^{-3} \sum_{\alpha} \int G_{\alpha\alpha}^{(-)}(\boldsymbol{k}) \frac{k_z}{k}\, d\boldsymbol{k} =$$

$$= (2\pi)^{-3} \sum_{\alpha} \int\limits_{k_z<0} G_{\alpha\alpha}^{(-)}(\boldsymbol{k}) \frac{k_z}{k}\, d\boldsymbol{k}. \qquad (34.46)$$

Суммируя (45) и (46), находим полную излучаемую мощность, рассчитанную на единицу поверхности:

$$N^{\text{изл}} = (2\pi)^{-3} \sum_{\alpha} \left\{ \int\limits_{k_z>0} G_{\alpha\alpha}^{(+)}(\boldsymbol{k}) \frac{k_z}{k}\, d\boldsymbol{k} + \int\limits_{k_z<0} G_{\alpha\alpha}^{(-)}(\boldsymbol{k}) \frac{k_z}{k}\, d\boldsymbol{k} \right\}. \qquad (34.47)$$

Данное равенство заменяет (35). Из него видно, что плотность мощности излучения, соответствующую фиксированным α и $\boldsymbol{k}$, следует определить так:

$$u_{\alpha}^{\text{изл}}(\boldsymbol{k}) = (2\pi)^{-3} \begin{cases} G_{\alpha\alpha}^{(+)}(\boldsymbol{k}) \dfrac{k_z}{k} & \text{при} \quad k_z > 0, \\ G_{\alpha\alpha}^{(-)}(\boldsymbol{k}) \dfrac{k_z}{k} & \text{при} \quad k_z < 0. \end{cases} \qquad (34.48)$$

Из (43) и (44) вытекают формулы

$$G_{\alpha\beta}^{(\pm)}(\boldsymbol{k})\, \delta(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{k}') = {}^1/_2 \left\langle [g_{\alpha}^{\text{изл}}(\boldsymbol{k}),\ g_{\beta}^{\text{изл}}(\boldsymbol{k}')] \right\rangle^{(\pm)}, \qquad (34.49)$$

аналогичные (31). Учитывая (49), видим, что равенство (48) согласуется с (41), т. е. записывается в виде

$$u_{\alpha}^{\text{изл}}(\boldsymbol{k}) = \left(16\pi^3 \delta(0)\right)^{-1} \frac{k_z}{k} \begin{cases} \left\langle [g_{\alpha}^{\text{изл}}(\boldsymbol{k}),\ g_{\alpha}^{\text{изл}}(-\boldsymbol{k})]_+ \right\rangle^{(+)} & \text{при} \quad k_z > 0, \\ \left\langle [g_{\alpha}^{\text{изл}}(\boldsymbol{k}),\ g_{\alpha}^{\text{изл}}(-\boldsymbol{k})]_+ \right\rangle^{(-)} & \text{при} \quad k_z < 0. \end{cases} \qquad (34.50)$$

Чтобы δ (0) было конечным, следует взять аппроксимацию дельта-функции, соответствующую конечным объемам.

В рассматриваемом случае равенство (29) принимает вид

$${}^1/_2 \left\langle [g_{\alpha_1 \boldsymbol{n}_1}^{\text{изл}}(\omega_1),\ g_{\alpha_2 \boldsymbol{n}_2}^{\text{изл}}(\omega_2)]_+ \right\rangle =$$

$$= k_{\text{Б}} T\,(1 - U_1 U_2)\, \Theta_1 \delta_{\alpha_1 \alpha_2} \delta(\boldsymbol{n}_1 - \boldsymbol{n}_2)\, \delta(\omega_1 + \omega_2).$$

Используя (33.23) и (33.26), нетрудно проверить, что последняя формула эквивалентна равенству

$${}^1/_2 \left\langle [g_{\alpha}^{\text{изл}}(\boldsymbol{k}_1),\ g_{\beta}^{\text{изл}}(\boldsymbol{k}_2)]_+ \right\rangle^{(\pm)} = k_{\text{Б}} T\,(1 - U_1 U_2)\, v \Theta_1 \delta_{\alpha\beta} \delta(\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2).$$

Положим здесь $\beta = \alpha$ и $k_2 = -k_1$ и подставим полученное равенство в (50). После этого будем иметь

$$u_{\alpha}^{\text{изл}}(\boldsymbol{k}) = \left(8\pi^3\right)^{-1} k_{\text{Б}} T v\,(k_z/k) \Bigg\{ \Theta\,(ikv) - [\delta(0)]^{-1} \times$$

$$\times \sum_{\beta,\gamma} \int d\boldsymbol{k}_2\, d\boldsymbol{k}_3 U_{\alpha,\beta}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{k}_2)\, U_{\alpha,\gamma}(-\boldsymbol{k},\ -\boldsymbol{k}_3)\, \Theta\,(ik_2 v)\, \delta_{\beta\gamma} \delta\,(\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_3) \Bigg\}.$$

Принимая во внимание равенство (42), **взятое** для случая равновесно флуктуирующих падающих волн, отсюда получаем

$$u_\alpha^{\text{изл}}(\boldsymbol{k}) = (8\pi^3)^{-1} v \Big\{ (k_z/k)\,(^1/_2\hbar k v)\,\operatorname{cth}\,(^1/_2\hbar\beta k v) -$$

$$- \sum_\gamma \int d\boldsymbol{k}' R_{\alpha,\,\gamma}(\boldsymbol{k},\ \boldsymbol{k}')\,(k_z'/k')\,(^1/_2\hbar k' v)\,\operatorname{cth}\,(^1/_2\hbar\beta k' v) \Big\}.$$

Если это выражение проинтегрировать по $\boldsymbol{k}$ и просуммировать по α, т. е. по различным поляризациям волн, то получим полную мощность (47). В процессе интегрирования полезно перейти к сферическим переменным, а затем и к переменной $\omega = kv$. Учитывая также (33.34) и (33.35), будем иметь

$$N^{\text{изл}} = \frac{s\hbar}{16\pi^3 v^2} \int \omega^3 \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\text{Б}}T}\right) n_z A\,(\omega,\ \boldsymbol{n})\, d\omega\, d\Omega,$$

где предположено, что $A_\gamma\,(\omega,\boldsymbol{n}) = A\,(\omega,\boldsymbol{n})$ не зависит от γ; s — число различных возможных поляризаций, которое в случае поперечных электромагнитных волн (в силу (33.24)) равно двум. Последнее равенство выражает интегральную форму закона Кирхгофа. Можно получить и другие формы, аналогичные (38) и (40). Дифференциальный закон Кирхгофа имеет вид

$$\frac{u^{\text{изл}}(\omega,\ \boldsymbol{n})}{A\,(\omega,\ \boldsymbol{n})} = \frac{s\hbar\omega^3}{16\pi^3 v^2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2k_{\text{Б}}T}\, n_z,$$

где в правой части стоит универсальная функция, а

$$u^{\text{изл}}(\omega,\ \boldsymbol{n}) = \sum_\alpha u_a^{\text{изл}}\,((\omega/v)\,\boldsymbol{n}).$$

5. Первое квадратичное ФДС. Разрешая (6) относительно $g^{\text{у}}$, в линейно-квадратичном приближении будем иметь

$$g_1^{\text{у}} = U_1 g_1^{\text{п}} + 2^{-3/2}\,(S_1 Z_1 S_1 + I_1)^{-1}\, S_1 Z_{1,\,23}\,(I_2 - U_2)\,(I_3 - U_3)\, g_2^{\text{п}} g_3^{\text{п}}. \tag{34.51}$$

Сравнение (51) с (33.27) дает

$$U_{1,\,23} = 2^{-1/2}\,(S_1 Z_1 S_1 + I_1)^{-1}\, S_1 Z_{1,\,23}\,(I_2 - U_2)\,(I_3 - U_3)$$

или, если учесть (8) и для краткости матрицу S считать единичной,

$$U_{1,23} = 2^{-3/2}\,(I_1 - U_1)\ Z_{1,23}\,(I_2 - U_2)\ (I_3 - U_3). \tag{34.52}$$

Теперь примем во внимание возникающие при рассеянии флуктуации. Подставляя (3) в (13) и снова разрешая полученное равенство относительно $g_1^{\text{у}}$, при использовании (8) и (52) будем иметь

$$g_1^{\text{у}} = U_1 g_1^{\text{п}} - 2^{-1/2}\,(I_1 - U_1)\,\mathscr{E}_1 + 2^{-1} U_{1,\,23}\,(g_2^{\text{п}} + 2^{-1/2}\mathscr{E}_2) \times$$

$$\times\,(g_3^{\text{п}} + 2^{-1/2}\mathscr{E}_3) + \cdots \tag{34.53}$$

Входящие сюда случайные силы $\mathscr{E}$ определяются стохастическим представлением (21.50). Подставляя второе равенство (3) в (21.50), а также используя (53), нетрудно получить

$$\mathscr{E}_1 = M_1 + \sum_\sigma \left[T_{12}^{(\sigma)}\xi_2^{(\sigma)} + 2^{-1/2} T_{123}^{(\sigma)}\xi_2^{(\sigma)} (I_3 - U_3)\left(g_3^{\text{п}} + 2^{-1/2}\mathscr{E}_3\right)\right] + \ldots \tag{34.54}$$

Если подставить (54) в (53), то будем иметь такую рабочую формулу:

$$g_1^{\text{у}} = U_1 g_1^{\text{п}} - 2^{-1/2}(I_1 - U_1)\sum_\sigma \Big[T_1^{(\sigma)}\xi_1^{(\sigma)} + 2^{-1/2} T_{123}^{(\sigma)}\xi_2^{(\sigma)}(I_3 - U_3) \times$$
$$\times \Big(g_3^{\text{п}} + 2^{-1/2}\sum_\tau T_3^{(\tau)}\xi_3^{(\tau)}\Big)\Big] + 2^{-1} U_{1,\,23}\Big(g_2^{\text{п}} + 2^{-1/2}\sum_\sigma T_2^{(\sigma)}\xi_2^{(\sigma)}\Big) \times$$
$$\times \Big(g_3^{\text{п}} + 2^{-1/2}\sum_\tau T_3^{(\tau)}\xi_3^{(\tau)}\Big). \tag{34.55}$$

Малая константа $M_1 \sim kT$ здесь опущена, так как не влияет на последующие результаты.

Будем использовать полученное равенство для вычисления корреляторов удаляющихся волн. Напомним, что $\xi^{(\sigma)}$, входящие в (55), — независимые случайные функции, имеющие нулевое среднее значение и корреляторы (20.44). В квантовом случае они имеют операторный характер. Входящая в правую часть (55) функция $g_1^{\text{п}}$ в квантовом случае также операторная. Однако вместо операторной функции подставим c-функцию, которую будем обозначать той же буквой, и зафиксируем ее значение. После фиксации $g^{\text{п}}$ можно найти условные корреляторы

$$\langle g_1^{\text{у}},\ g_2^{\text{у}}\rangle_{g^{\text{п}}} = U_{12} + U_{12,\,3}\, g_3^{\text{п}} + \ldots, \qquad \langle g_1^{\text{у}},\ g_2^{\text{у}},\ g_3^{\text{у}}\rangle_{g^{\text{п}}} = U_{123} + \ldots \tag{34.56}$$

Чтобы найти $\langle g_1^{\text{у}},\ g_2^{\text{у}}\rangle_{g^{\text{п}}}$ в первом приближении, которым мы ограничимся, достаточно учитывать лишь члены порядка kT, содержащие корреляторы $\langle \xi_1^{(\sigma)},\ \xi_2^{(\sigma)}\rangle$. В этом приближении в (55) нужно учесть лишь члены, линейные по ξ. Несложный расчет приводит к результату

$$U_{12,\,3} = 2^{-3/2}(I_1 - U_1)(I_2 - U_2)\sum_\sigma \left(T_{143}^{(\sigma)} T_2^{(\sigma)} R_{42}^{(\sigma)} + \right.$$
$$\left. + T_{243}^{(\sigma)} T_1^{(\sigma)} R_{14}^{(\sigma)}\right)(I_3 - U_3) - 2^{-1}(I_2 - U_2)\, U_{1,\,43}\sum_\sigma T_4^{(\sigma)} T_2^{(\sigma)} R_{42}^{(\sigma)} -$$
$$- 2^{-1}(I_1 - U_1)\, U_{2,\,43}\sum T_1^{(\sigma)} T_4^{(\sigma)} R_{14}^{(\sigma)}, \tag{34.57}$$

причем

$$U_{12} = 2^{-1}(I_1 - U_1)(I_2 - U_2)\sum_\sigma T_1^{(\sigma)} T_2^{(\sigma)} R_{12}^{(\sigma)}. \tag{34.58}$$

Учтем вторую формулу (20.47). Согласно (21.51) и (20.69) она принимает вид

$$\sum_\sigma \left(T_{143}^{(\sigma)} T_2^{(\sigma)} R_{42}^{(\sigma)} + T_{243}^{(\sigma)} T_1^{(\sigma)} R_{14}^{(\sigma)}\right) = Z_{12,\,3}. \tag{34.59}$$

Вследствие (58) и (59) равенство (57) можно привести к виду

$$U_{\mathbf{12,\,3}} = 2^{-3/2}(I_1 - U_1)(I_2 - U_2)Z_{12,\,3}(I_3 - U_3) -$$
$$- U_{1,\,43}(I_4 - U_4)^{-1}U_{42} - U_{2,\,43}(I_4 - U_4)^{-1}U_{14}.$$

Подставляя сюда вторую формулу (20.70) и (18), получим

$$\beta U_{12,\,3} = 2^{-3/2}(1 - U_1)(1 - U_2)\left[\Theta_2^- Z_{1,\,23} + \Theta_1^+ Z_{2,\,13} -\right.$$
$$\left. - \left(p_1\Theta_2^- + p_2\Theta_1^+\right)p_3^{-1}Z_{3,\,12}^{\text{в}}\right](1 - U_3) - \Theta_2^- U_{1,\,43}(1 - U_4)^{-1} \times$$
$$\times (I_{42} - U_{45}U_{25}) - \Theta_1^+ U_{2,\,43}(1 - U_4)^{-1}(I_{14} - U_{15}U_{45})$$

или, если использовать (52),

$$\beta U_{12,\,3} = (1 - U_2)\left(1 - U_2^{\text{т}}\right)^{-1}\Theta_2^- U_{1,\,23} + (1 - U_1)\left(1 - U_1^{\text{т}}\right)^{-1}\Theta_1^+ U_{2,\,31} -$$
$$- \left(p_1\Theta_2^- + p_2\Theta_1^+\right)p_3^{-1}U_{3,\,12}^{\text{в}} - \left(1 - U_2U_2^{\text{т}}\right)\left(1 - U_2^{\text{т}}\right)^{-1}\Theta_2^- U_{1,\,23} -$$
$$- \left(1 - U_1U_1^{\text{т}}\right)\left(1 - U_1^{\text{т}}\right)^{-1}\Theta_1^+ U_{2,\,13}.$$

Отсюда после сокращений находим

$$\beta U_{12,\,3} = -\Theta_2^- U_2U_{1,\,23} - \Theta_1^+ U_1U_{2,\,13} - \left(p_1\Theta_2^- + p_2\Theta_1^+\right)p_3^{-1}U_{3,\,12}^{\text{в}}. \tag{34.60}$$

Это и есть искомое первое квадратичное ФДС кирхгофовского типа, соответствующее временному представлению. Из него нетрудно получить ковариантную форму

$$\beta U_{12,}^{;\,3} = -\Theta_2^- U_{2,}^{;\,4}J_{45}U_{1,}^{;\,53} - \Theta_1^+ U_{1,}^{;\,4}J_{45}U_{2,}^{;\,53} -$$
$$- (p_1\Theta_2 + p_2\Theta_1)\,p_3^{-1}J_{14}J_{25}J^{36}\left(U_{6,}^{;\,45}\right)^{\text{в}}.$$

Короче данное соотношение, справедливое в любом представлении, записывается так:

$$\beta U_{12,\,3} = -\Theta_2^- U_2J_2U_{1,\,23} - \Theta_1^+ U_1J_1U_{2,\,13} -$$
$$- \left(p_1\Theta_2^- + p_2\Theta_1^+\right)p_3^{-1}J_1J_2J_3U_{3,\,12}^{\text{в}}. \tag{34.61}$$

Здесь верхние индексы не выделяются. В неквантовом случае (61) принимает вид

$$U_{12,\,3} = -kT\left(U_2J_2U_{1,\,23} + U_1J_1U_{2,\,13} - J_1J_2J_3U_{3,\,12}^{\text{в}}\right).$$

6. Второе квадратичное ФДС. Для отыскания функции U_{123}, входящей во второе равенство (56), следует в (55) положить $g^{\text{н}} = 0$ и при подсчете коррелятора $\langle g_1^{\text{у}}, g_2^{\text{у}}, g_3^{\text{у}}\rangle$ учитывать члены порядка $(kT)^2$, содержащие $R_{klm}^{(\sigma)}$ или произведения типа $R_{kl}^{(\sigma)}R_{mn}^{(\tau)}$. Используя (55) и (20.44), в квантовом случае получаем

$$U_{123} = -2^{-3/2}(1 - U_1)(1 - U_2)(1 - U_3)\sum_{\sigma} T_1^{(\sigma)}T_2^{(\sigma)}T_3^{(\sigma)}R_{123}^{(\sigma)} -$$
$$- 2^{-5/2}(1 - U_1)(1 - U_2)(1 - U_3)\sum_{\sigma,\,\tau}\left[T_{145}^{(\sigma)}(1 - U_5)\left(T_2^{(\sigma)}R_{42}^{(\sigma)}T_3^{(\tau)}R_{53}^{(\tau)} +\right.\right.$$
$$\left. + T_3^{(\sigma)}R_{43}^{(\sigma)}T_2^{(\tau)}R_{52}^{(\tau)}\right) + T_{245}^{(\sigma)}(1 - U_5)\left(T_1^{(\sigma)}R_{14}^{(\sigma)}T_3^{(\tau)}R_{53}^{(\tau)} +\right.$$

$$+T_3^{(\sigma)}R_{43}^{(\sigma)}T_1^{(\tau)}R_{15}^{(\tau)})+T_{345}^{(\sigma)}(1-U_5)P_{12}T_1^{(\sigma)}R_{14}^{(\sigma)}T_2^{(\tau)}R_{25}^{(\tau)}]+$$
$$+2^{-2}\sum_{\sigma,\,\tau}[(1-U_2)(1-U_3)U_{1,\,45}T_4^{(\sigma)}T_2^{(\sigma)}T_5^{(\tau)}T_3^{(\tau)}R_{42}^{(\sigma)}R_{53}^{(\tau)}+$$
$$+(1-U_1)(1-U_3)U_{2,\,45}T_4^{(\sigma)}T_1^{(\sigma)}T_5^{(\tau)}T_3^{(\tau)}R_{14}^{(\sigma)}R_{53}^{(\tau)}+$$
$$+(1-U_1)(1-U_2)U_{3,\,45}T_4^{(\sigma)}T_1^{(\sigma)}T_5^{(\tau)}T_2^{(\tau)}R_{14}^{(\sigma)}R_{25}^{(\tau)}].$$

Учитывая третье равенство (20.47), т. е. равенство $\sum\limits_{\sigma} T_1^{(\sigma)}T_2^{(\sigma)}T_3^{(\sigma)}R_{123}^{(\sigma)}=Z_{123}$, а также (58), (59) и равенства

$$\begin{aligned}&\sum_{\sigma} T_{143}^{(\sigma)}T_2^{(\sigma)}R_{42}^{(\sigma)}=Z_{12,\,3}^{-}\equiv Q_{12,\,3}^{-}p_3^{-1},\\&\sum_{\sigma} T_{243}^{(\sigma)}T_1^{(\sigma)}R_{14}^{(\sigma)}=Z_{21,\,3}^{+}\equiv Q_{21,\,3}^{+}p_3^{-1},\end{aligned}\tag{34.62}$$

которые в силу (21.51) эквивалентны (20.52), отсюда имеем

$$U_{123}=-2^{-3/2}(1-U_1)(1-U_2)(1-U_3)Z_{123}-$$
$$-2^{-3/2}[(1-U_1)(1-U_2)Z_{12,\,5}U_{53}+$$
$$+(1-U_1)(1-U_3)(Z_{13,\,5}^{-}U_{52}+Z_{31,\,5}^{+}U_{25})+$$
$$+(1-U_2)(1-U_3)Z_{23,\,5}U_{15}]+U_{1,\,45}(1-U_4)^{-1}(1-U_5)^{-1}U_{42}U_{53}+$$
$$+U_{2,\,45}(1-U_4)^{-1}(1-U_5)^{-1}U_{14}U_{53}+U_{3,\,45}(1-U_4)^{-1}(1-U_5)^{-1}U_{14}U_{25}.$$

Подставим сюда (20.70) и равенства

$$Z_{12,\,3}^{\pm}=kT\Theta_2^{\pm}(Z_{1,\,23}-p_1p_3^{-1}Z_{3,\,12}^{\text{в}}),\tag{34.63}$$

вытекающие из (20.57), (20.7) и указанной в (62) связи $Z_{12,\,3}^{\pm}$ с $Q_{12,\,3}^{\pm}$. Используя, кроме того, (18) и (52), получаем

$$\beta^2U_{123}=X_2X_3\Theta_2^{-}\Theta_3^{-}U_{1,\,23}+X_1X_2\Theta_1^{+}\Theta_3^{-}U_{2,\,13}+X_1X_2\Theta_1^{+}\Theta_2^{+}U_{3,\,12}+$$
$$+X_1\Theta_2^{-}\Theta_3^{-}U_{1,\,23}^{\text{в}}+X_2\Theta_1^{+}\Theta_3^{-}U_{2,\,13}^{\text{в}}+X_3\Theta_1^{+}\Theta_2^{+}U_{3,\,12}^{\text{в}}-$$
$$-N_3\Theta_3^{-}[X_2\Theta_2^{-}U_{1,\,23}+X_1\Theta_1^{+}U_{2,\,13}-(p_1\Theta_2^{-}+p_2\Theta_1^{+})p_3^{-1}U_{3,\,12}^{\text{в}}]-$$
$$-N_2[X_3\Theta_2^{-}\Theta_3^{-}U_{1,\,23}+X_1\Theta_1^{+}\Theta_2^{+}U_{3,\,12}-$$
$$-(p_1\Theta_2^{-}\Theta_3^{-}+p_3\Theta_1^{+}\Theta_2^{+})p_2^{-1}U_{2,\,13}^{\text{в}}]-N_1\Theta_1^{+}[X_3\Theta_3U_{2,\,31}+$$
$$+X_2\Theta_2^{+}U_{3,\,12}-(p_2\Theta_3^{-}+p_3\Theta_2^{+})p_1^{-1}U_{1,\,23}^{\text{в}}]+N_2N_3\Theta_2^{-}\Theta_3^{-}U_{1,\,23}+$$
$$+N_1N_3\Theta_1^{+}\Theta_3^{-}U_{2,\,13}+N_1N_2\Theta_1^{+}\Theta_2^{+}U_{3,\,12},\tag{34.64}$$

где обозначено

$$X_l=(1-U_l)(1-U_l^{\text{т}})^{-1},\qquad N_l=(1-U_lU_l^{\text{т}})(1-U_l^{\text{т}})^{-1}.\tag{34.65}$$

Входящие в (64) члены, содержащие выражения типа $(p_k\Theta_l^{\mp}\Theta_m^{\pm}+p_l\Theta_k^{\pm}\Theta_m^{\pm})p_m^{-1}$, можно упростить, используя тождество

$$p_1\Theta_2^{-}\Theta_3^{-}+p_2\Theta_1^{+}\Theta_3^{-}+p_3\Theta_1^{+}\Theta_2^{+}=0\tag{34.66}$$

при $p_1 + p_2 + p_3 = 0$, эквивалентное (16.73). Приводя в (64) подобные члены при учете равенства $X_l - N_l = -U_l$, находим

$$\beta^2 U_{123} = \Theta_2^- \Theta_3^- (U_2 U_3 U_{1,23} - U_1 U^{\text{в}}_{1,23}) + \Theta_1^+ \Theta_3^- (U_1 U_3 U_{2,13} - U_2 U^{\text{в}}_{2,13}) + \\ + \Theta_1^+ \Theta_2^+ (U_1 U_2 U_{3,12} - U_3 U^{\text{в}}_{3,12}). \qquad (34.67)$$

Это и есть второе квадратичное ФДС. При переходе к ковариантной форме выражение $U_2 U_3 U_{1,23} - U_1 U^{\text{в}}_{1,23}$ нужно поменять на такое:

$$U_{2,}^{;4} J_{45} U_{3,}^{;6} J_{67} U_{1,}^{;57} - U_{1,}^{;4} J_{25} J_{36} (U_{4,}^{;56})^{\text{в}}.$$

Применяя форму записи, аналогичную (61), будем иметь

$$\beta^2 U_{123} = \Theta_2^- \Theta_3^- (U_2 J_2 U_3 J_3 U_{1,23} - U_1 J_2 J_3 U^{\text{в}}_{1,23}) + \\ + \Theta_1^+ \Theta_3^- (U_1 J_1 U_3 J_3 U_{2,13} - U_2 J_1 J_3 U^{\text{в}}_{2,13}) + \\ + \Theta_1^+ \Theta_2^+ (U_1 J_1 U_2 J_2 U_{3,12} - U_3 J_1 J_2 U^{\text{в}}_{3,12}). \qquad (34.68)$$

В неквантовом пределе операторы $\Theta^\pm$ обращаются в единицу и найденное ФДС принимает вид

$$\beta^2 U_{123} = P_{(123)} (U_2 J_2 U_3 J_3 U_{1,23} - U_1 J_2 J_3 U^{\text{в}}_{1,23}).$$

7. Измененное стохастическое представление. Вместо (55) можно использовать такое стохастическое представление:

$$g_1^{\text{у}} = U_1 g_1^{\text{п}} + {}^1/_2 U_{1,23} g_2^{\text{п}} g_3^{\text{п}} + \sum_\sigma (\zeta_1^{(\sigma)} + s_{123}^{(\sigma)} \zeta_2^{(\sigma)} g_3^{\text{п}}), \qquad (34.69)$$

похожее на (20.43). Сравнение (69) с (55) дает равенства

$$\zeta_1^{(\sigma)} = -2^{-1/2} (1 - U_1) \left[T_1^{(\sigma)} \xi_1^{(\sigma)} + 2^{-1} T_{123}^{(\sigma)} \xi_2^{(\sigma)} (1 - U_3) \sum_\tau T_3^{(\tau)} \xi_3^{(\tau)} \right] + \\ + 2^{-2} U_{1,23} \sum_{\sigma,\tau} T_2^{(\sigma)} T_3^{(\tau)} \xi_2^{(\sigma)} \xi_3^{(\tau)},$$

$$s_{123}^{(\sigma)} \zeta_2^{(\sigma)} = -2^{-1} (1 - U_1) T_{123}^{(\sigma)} \xi_2^{(\sigma)} (1 - U_3) + 2^{-1/2} U_{1,23} T_2^{(\sigma)} \xi_2^{(\sigma)}.$$

Согласно приведенным выше выкладкам при данных выражениях имеем

$$\sum_{\sigma,\tau} \langle \zeta_1^{(\sigma)}, \zeta_2^{(\tau)} \rangle = U_{12},$$

$$\sum_{\sigma,\tau} \left(s_{143}^{(\sigma)} \langle \zeta_4^{(\sigma)}, \zeta_2^{(\tau)} \rangle + s_{243} \langle \zeta_1^{(\tau)}, \zeta_4^{(\sigma)} \rangle \right) = U_{123}, \qquad (34.70)$$

$$\sum_{\sigma,\tau,\pi} \langle \zeta_1^{(\sigma)}, \zeta_2^{(\tau)}, \zeta_3^{(\pi)} \rangle = U_{123}.$$

Обозначим

$$U^-_{12,3} = \sum_{\sigma,\tau} s_{143}^{(\sigma)} \langle \zeta_4^{(\sigma)}, \zeta_2^{(\tau)} \rangle, \qquad U^+_{12,3} = \sum_{\sigma,\tau} s_{143}^{(\sigma)} \langle \zeta_2^{(\tau)}, \zeta_4^{(\sigma)} \rangle, \qquad (34.71)$$

так что

$$U_{12,3} = U^-_{12,3} + U^+_{21,3}. \qquad (34.72)$$

Тем же способом, каким было получено (60), можно найти

$$U^\pm_{12,3} = -\Theta_2^\pm (U_2 U_{1,23} + p_1 p_3^{-1} U^{\text{в}}_{3,12}). \qquad (34.73)$$

Очевидно, что при этом (72) и (73) согласуются с (60). При переходе к соотношению (61) равенство (73) следует заменить на соотношение

$$U^{\pm}_{12,\,3}=-\Theta_2^{\pm}\left(U_2J_2U_{1,\,23}+p_1p_3^{-1}J_1J_2J_3U^{\text{в}}_{3,\,12}\right). \qquad (34.74)$$

8. Полные (безусловные) корреляторы уходящих волн. Применяя (69), а также (70), (71), можно найти безусловный тройной коррелятор $\langle g_1^{\text{у}},\ g_2^{\text{у}},\ g_3^{\text{у}}\rangle$, соответствующий тому случаю, когда $g^{\text{п}}$ является случайным и даже операторным. Обычным способом в выбранном приближении находим

$$\begin{aligned}\langle g_1^{\text{у}},\ g_2^{\text{у}},\ g_3^{\text{у}}\rangle &= U_{123}+U_3U_{12,\,4}\langle g_4^{\text{п}},\ g_3^{\text{п}}\rangle+U_2\left(U^{-}_{13,\,4}\langle g_4^{\text{п}},\ g_2^{\text{п}}\rangle+\right.\\ &\left.+U^{+}_{31,\,4}\langle g_2^{\text{п}},\ g_4^{\text{п}}\rangle\right)+U_1U_{23,\,4}\langle g_1^{\text{п}},\ g_4^{\text{п}}\rangle+\\ &+U_2U_3U_{1,\,45}\langle g_4^{\text{п}},\ g_2^{\text{п}}\rangle\langle g_5^{\text{п}},\ g_3^{\text{п}}\rangle+U_1U_3U_{2,\,45}\langle g_1^{\text{п}},\ g_4^{\text{п}}\rangle\langle g_5^{\text{п}},\ g_3^{\text{п}}\rangle+\\ &+U_1U_2U_{3,\,45}\langle g_1^{\text{п}},\ g_4^{\text{п}}\rangle\langle g_2^{\text{п}},\ g_5^{\text{п}}\rangle+U_1U_2U_3\langle g_1^{\text{п}},\ g_2^{\text{п}},\ g_3^{\text{п}}\rangle. \qquad (34.75)\end{aligned}$$

Сюда следует подставить (60), (67), (73). Для конкретности рассмотрим тот частный случай, когда $g^{\text{п}}$ соответствует равновесным флуктуациям при температуре T_0, в то время как рассеивающее тело имеет температуру T. В этом случае в силу (24) (при $J_{12}=I_{12}$) имеем

$$\langle g_1^{\text{п}},\ g_2^{\text{п}}\rangle=kT_0\Theta_1^{+}(T_0)\,I_{12},\qquad \langle g_1^{\text{п}},\ g_2^{\text{п}},\ g_3^{\text{п}}\rangle=0. \qquad (34.76)$$

Тройной коррелятор равен нулю в силу гауссовости равновесных тепловых флуктуаций в линейных системах. Подставляя (76) и формулы из предыдущего пункта в (75), будем иметь

$$\begin{aligned}k^{-2}\langle g_1^{\text{у}},\ g_2^{\text{у}},\ g_3^{\text{у}}\rangle &= T^2\left[\Theta_2^{-}\Theta_3^{-}\left(U_2U_3U_{1,\,23}-U_1U^{\text{в}}_{1,\,23}\right)+\right.\\ &\left.+\Theta_1^{+}\Theta_3^{-}\left(U_1U_3U_{2,\,13}-U_2U^{\text{в}}_{2,\,13}\right)+\Theta_1^{+}\Theta_2^{+}\left(U_1U_2U_{3,\,12}-U_3U^{\text{в}}_{3,\,12}\right)\right]-\\ &-TT_0\left\{\Theta_3^{-}(T_0)\,U_3\left[\Theta_2^{-}U_2U_{1,\,23}+\Theta_1^{+}U_1U_{2,\,13}+(p_1\Theta_2+p_2\Theta_1)\,p_3^{-1}U^{\text{в}}_{3,\,12}\right]+\right.\\ &+U_2\left[\Theta_2^{-}(T_0)\,\Theta_3^{-}\left(U_3U_{1,\,23}+p_1p_2^{-1}U^{\text{в}}_{2,\,13}\right)+\right.\\ &\left.+\Theta_2^{+}(T_0)\,\Theta_1^{+}\left(U_1U_{3,\,12}+p_3p_2^{-1}U^{\text{в}}_{2,\,13}\right)\right]+\\ &\left.+\Theta_1^{+}(T_0)\,U_1\left[\Theta_3^{-}U_3U_{2,\,13}+\Theta_2^{+}U_2U_{3,\,12}+(p_2\Theta_3+p_3\Theta_2)\,p_1^{-1}U^{\text{в}}_{1,\,23}\right]\right\}+\\ &+T_0^2\left[\Theta_2^{-}(T_0)\,\Theta_3^{-}(T_0)\,U_2U_3U_{1,\,23}+\Theta_1^{+}(T_0)\,\Theta_3^{-}(T_0)\,U_1U_3U_{2,\,13}+\right.\\ &\left.+\Theta_1^{+}(T_0)\,\Theta_2^{+}(T_0)\,U_1U_2U_{3,\,12}\right]. \qquad (34.77)\end{aligned}$$

Те операторы $\Theta_l^{\pm}$, у которых T_0 не выписано, соответствуют температуре T. Для контроля в (77) можно положить $T_0=T$. При этом, используя (66), легко проверить, что все члены в правой части сокращаются. Так это и должно быть, поскольку в состоянии равновесия флуктуации $g^{\text{у}}$ гауссовы вследствие линейности волновых систем и тройной коррелятор удаляющихся волн равен нулю.

Формула (77) записана для временного представления, когда J_{12} совпадает с I_{12}. В спектральном и других представлениях в соответствующее выражение в силу (61), (68), (74) дополнительно войдет матрица J_{12}.

§ 35. Кубические ФДС кирхгофовского типа

1. Стохастическое представление удаляющихся волн. Будем предполагать, что в формуле (33.27) квадратичная нелинейность отсутствует, $U_{1,\,23} = 0$. Тогда по формуле (34.52) будет равна нулю и функция $Z_{1,\,23}$, так что вместо (20.5) будем иметь

$$h_1 = Z_1 J_1 + {}^1/_6 Z_{1,\,234} J_2 J_3 J_4 + \ldots$$

Подставляя сюда (34.3) и разрешая получающееся равенство относительно $g^{\text{у}}$, находим

$$g_1^{\text{у}} = U_1 g_1^{\text{п}} + {}^1/_{12} (S_1 Z_1 S_1 + 1)^{-1} S_1 Z_{1,\,234} \times$$
$$\times (1 - U_2)(1 - U_3)(1 - U_4)\, g_2^{\text{п}} g_3^{\text{п}} g_4^{\text{п}} + \cdots \qquad (35.1)$$

Для некоторого упрощения формул предположим, что $S_{12} = I_{12}$; это предположение носит непринципиальный, чисто технический характер. Сравнивая (1) с (33.27), имеем

$$U_{1,\,234} = {}^1/_2 (Z_1 + 1)^{-1} Z_{1,\,234} (1 - U_2)(1 - U_3)(1 - U_4) =$$
$$= {}^1/_4 (1 - U_1) Z_{1,\,234} (1 - U_2)(1 - U_3)(1 - U_4) \qquad (35.2)$$

(использовано (34.8)). Теперь примем во внимание случайные силы $\mathscr{E}$, которые возникают в рассеивающем теле. Вместо (34.13) в рассматриваемом случае следует брать равенство

$$h_1 + \mathscr{E}_1 = Z_1 J_1 + {}^1/_6 Z_{1,\,234} J_2 J_3 J_4 + \ldots$$

Подставляя сюда (34.3), учитывая (2) и снова разрешая равенство относительно $g^{\text{у}}$, получим

$$g_1^{\text{у}} = U_1 g_1^{\text{п}} - 2^{-1/2} (1 - U_1) \mathscr{E}_1 +$$
$$+ {}^1/_6 U_{1,\,234} (g_2^{\text{п}} + 2^{-1/2} \mathscr{E}_2)(g_3^{\text{п}} + 2^{-1/2} \mathscr{E}_3)(g_4^{\text{п}} + 2^{-1/2} \mathscr{E}_4) + \cdots \qquad (35.3)$$

Воспользуемся стохастическим представлением (21.14) случайных сил. Оно эквивалентно следующему:

$$\mathscr{E}_1 = \sum_{\sigma} \left(\xi_1^{(\sigma)} + T_{123}^{(\sigma)} \xi_2^{(\sigma)} J_3 + {}^1/_2 T_{1234}^{(\sigma)} \xi_2^{(\sigma)} J_3 J_4 \right).$$

Здесь мы положили $T_{12}^{(\sigma)} \equiv S_{12}^{(\sigma)} = I_{12}$, чтобы формулы выглядели несколько проще. Такое же предположение сделано и в п. 21.3. Подставляя сюда второе равенство (34.3), при учете (3) будем иметь

$$\mathscr{E}_1 = \sum_{\sigma} [\xi_1^{(\sigma)} + 2^{-1/2} T_{123}^{(\sigma)} \xi_2^{(\sigma)} (1 - U_3)(g_3^{\text{п}} + 2^{-1/2} \mathscr{E}_3) +$$
$$+ {}^1/_4 T_{1234}^{(\sigma)} \xi_2^{(\sigma)} (1 - U_3)(1 - U_4)(g_3^{\text{п}} + 2^{-1/2} \mathscr{E}_3)(g_4^{\text{п}} + 2^{-1/2} \mathscr{E}_4)]. \qquad (35.4)$$

Вследствие (4) равенство (3) принимает вид

$$g_1^{\text{у}} = U_1 g_1^{\text{п}} -$$
$$- 2^{-1/2} (1 - U_1) \sum_{\sigma} \Big[\xi_1^{(\sigma)} + 2^{-1/2} T_{123}^{(\sigma)} \xi_2^{(\sigma)} (1 - U_3) \Big(g_3^{\text{п}} + 2^{-1/2} \sum_{\tau} \xi_3^{(\tau)} \Big) +$$
$$+ 2^{-2} T_{12,\,34}^{(\sigma)} \xi_2^{(\sigma)} (1 - U_3)(1 - U_4) \Big(g_3^{\text{п}} + 2^{-1/2} \sum_{\tau} \xi_3^{(\tau)} \Big) \times$$

$$\times\left(g_4^{\text{п}}+2^{-1/2}\sum_\rho \xi_4^{(\rho)}\right)\Bigg]+{}^1/_6U_{1,\,234}\left(g_2^{\text{п}}+2^{-1/2}\sum_\sigma \xi_2^{(\sigma)}\right)\times$$
$$\times\left(g_3^{\text{п}}+2^{-1/2}\sum_\tau \xi_3^{(\tau)}\right)\left(g_4^{\text{п}}+2^{-1/2}\sum_\rho \xi_4^{(\rho)}\right)+\cdots \quad (35.5)$$

Данное выражение может быть использовано (при учете формул из § 21) для вычисления различных корреляторов уходящих волн $g^{\text{у}}$. В частности, если функцию $g^{\text{п}}$ считать фиксированной, не случайной и числовой (не операторной), то можно вычислить условные корреляторы:

$$\begin{gathered}\langle g_1^{\text{у}},\ g_2^{\text{у}}\rangle_{g^{\text{п}}}=U_{12}+{}^1/_2U_{1234}g_3^{\text{п}}g_4^{\text{п}},\\ \langle g_1^{\text{у}},\ g_2^{\text{у}},\ g_3^{\text{у}}\rangle_{g^{\text{п}}}=U_{123,\,4}g_4^{\text{п}},\qquad \langle g_1^{\text{у}},\ g_2^{\text{у}},\ g_3^{\text{у}},\ g_4^{\text{у}}\rangle_{g^{\text{п}}}=U_{1234},\end{gathered}\quad (35.6)$$

другими словами, вычислить входящие сюда четырехиндексные функции. В (6) трехиндексные функции исчезли вследствие условия $U_{1,\,23}=0$.

2. Упрощенное стохастическое представление. Кроме (5), можно записать несколько более простое стохастическое представление:

$$g_1^{\text{у}}=U_1g_1^{\text{п}}+{}^1/_6U_{1,\,234}g_2^{\text{п}}g_3^{\text{п}}g_4^{\text{п}}+\sum_\sigma\left[\zeta_1^{(\sigma)}+s_{123}^{(\sigma)}\zeta_2g_3^{\text{п}}+{}^1/_2s_{12,\,34}^{(\sigma)}\zeta_2^{(\sigma)}g_3^{\text{п}}g_4^{\text{п}}\right].\quad (35.7)$$

Путем сравнения (5) и (7) находим

$$\zeta_1^{(\sigma)}=-2^{-1/2}(1-U_1)\Bigg[\xi_1^{(\sigma)}+2^{-1}T_{123}^{(\sigma)}\xi_2^{(\sigma)}(1-U_3)\sum_\tau\xi_3^{(\tau)}+$$
$$+2^{-3}T_{12,\,34}^{(\sigma)}\xi_2^{(\sigma)}(1-U_3)(1-U_4)\sum_{\tau,\,\rho}\xi_3^{(\tau)}\xi_4^{(\rho)}\Bigg]+$$
$$+{}^1/_6\cdot2^{-3/2}U_{1,\,234}\xi_2^{(\sigma)}\sum_{\tau,\,\rho}\xi_3^{(\tau)}\xi_4^{(\rho)},\quad (35.8)$$

$$s_{123}^{(\sigma)}\zeta_2^{(\sigma)}=-2^{-1}(1-U_1)\Bigg[T_{123}^{(\sigma)}\xi_2^{(\sigma)}(1-U_3)+$$
$$+2^{-1}T_{12,\,34}^{(\sigma)}(1-U_3)(1-U_4)\xi_2^{(\sigma)}\sum_\tau\xi_4^{(\tau)}\Bigg]+2^{-2}U_{1,\,234}\xi_2^{(\sigma)}\sum_\tau\xi_4^{(\tau)},\quad (35.9)$$

$$s_{1234}^{(\sigma)}\zeta_2^{(\sigma)}=-2^{-3/2}(1-U_1)T_{1234}^{(\sigma)}(1-U_3)(1-U_4)\xi_2^{(\sigma)}+$$
$$+2^{-1/2}U_{1,\,234}\xi_2^{(\sigma)}.\quad (35.10)$$

Если зафиксировать $g^{\text{п}}$ и найти условный коррелятор $\langle g_1^{\text{у}},\ g_2^{\text{у}}\rangle_{g^{\text{п}}}$ (см. (6)), то будем иметь в квантовом случае

$$\begin{gathered}U_{12,\,34}=V_{1234}^{-}+V_{2134}^{+}+W_{1234}+W_{1243}=U_{12,\,34}^{-}+U_{21,\,34}^{+},\\ U_{12,\,34}^{-}=V_{1234}^{-}+W_{1234},\qquad U_{12,\,34}^{+}=V_{1234}^{+}+W_{2143},\end{gathered}\quad (35.11)$$

где

$$\begin{gathered}V_{1234}^{-}=\sum_{\sigma,\,\tau}s_{15,\,34}^{(\sigma)}\langle\zeta_5^{(\sigma)},\ \zeta_2^{(\tau)}\rangle,\qquad V_{1234}^{+}=\sum_{\sigma,\,\tau}s_{15,\,34}^{(\sigma)}\langle\zeta_2^{(\tau)},\ \zeta_5^{(\sigma)}\rangle,\\ W_{1234}=\sum_{\sigma,\,\tau}s_{153}^{(\sigma)}s_{264}^{(\tau)}\langle\zeta_5^{(\sigma)},\ \zeta_6^{(\tau)}\rangle.\end{gathered}\quad (35.12)$$

Согласно принимаемой нами точности входящие в (12) корреляторы следует вычислять, учитывая лишь члены порядка kT. При этом вместо (8) можно полагать

$$\zeta_1^{(\sigma)} = -2^{-1/2}(1-U_1)\,\xi_1^{(\sigma)}. \tag{35.13}$$

Перейдем к тройному коррелятору (второе равенство (6)). Как показывают выкладки, при помощи (7) получаем

$$U_{123,\,4} = U^{-\,-}_{123,\,4} + U^{+\,-}_{213,\,4} + U^{+\,+}_{312,\,4}, \tag{35.14}$$

где обозначено

$$\begin{aligned} U^{-\,-}_{123,\,4} &= \sum_{\sigma,\,\tau,\,\rho} s^{(\sigma)}_{154} \left\langle \zeta_5^{(\sigma)},\ \zeta_2^{(\tau)},\ \zeta_3^{(\rho)} \right\rangle, \\ U^{+\,-}_{123,\,4} &= \sum_{\sigma,\,\tau,\,\rho} s^{(\sigma)}_{154} \left\langle \zeta_2^{(\tau)},\ \zeta_5^{(\sigma)},\ \zeta_3^{(\rho)} \right\rangle, \\ U^{+\,+}_{123,\,4} &= \sum_{\sigma,\,\tau,\,\rho} s^{(\sigma)}_{154} \left\langle \zeta_2^{(\tau)},\ \zeta_3^{(\rho)},\ \zeta_5^{(\sigma)} \right\rangle. \end{aligned} \tag{35.15}$$

Наконец, вычисляя четверной коррелятор, находим

$$U_{1234} = \sum_{\sigma,\,\tau,\,\rho,\,\pi} \left\langle \zeta_1^{(\sigma)},\ \zeta_2^{(\tau)},\ \zeta_3^{(\rho)},\ \zeta_4^{(\pi)} \right\rangle. \tag{35.16}$$

Формулы (11), (12), (14), (15) напоминают (21.16), (21.17), (21.19), (21.20).

3. Соотношения для $U_{12,34}$. Рассмотрим сначала $V^{\pm}_{12,\,34}$. Подставляя (13) и (10) в соответствующие формулы (12), при учете (21.51), (21.16) и (34.58), (34.19) получаем

$$\begin{aligned} V^{\pm}_{1234} = {}^1/_4(1-U_1)(1-U_2)\,J^{\pm}_{1234}\,p_3^{-1}p_4^{-1}(1-U_3)(1-U_4) - \\ - kT\Theta_2^{\pm}\left(1-U_2U_2^{\text{т}}\right)\left(1-U_2^{\text{т}}\right)^{-1}U_{1,\,234}. \end{aligned} \tag{35.17}$$

Как известно из § 21, четырехиндексные функции, в том числе и $J^{\pm}_{1234}$, представляются в виде суммы диссипационно-определяемой и диссипационно-неопределяемой частей: $J^{\pm}_{1234} = J^{\pm(1)}_{1234} + J^{\pm(2)}_{1234}$. При этом в силу (21.32), (21.26) и (21.34) имеем

$$J^{\pm(1)}_{1234} = -i\hbar\Gamma_2^{\pm}Q_{1,\,234} = -i\hbar\Gamma_2^{\pm}Z_{1,\,234}p_2p_3p_4 = kT\Theta_2^{\pm}Z_{1,\,234}p_3p_4$$

($kT\Theta_2^{\pm} = i\hbar p_2\,\Gamma_2^{\pm}$), где учтено также (20.6). Следовательно, (17) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} V^{\pm}_{1234} = kT\Theta_2^{\pm}\,[X_2U_{1,\,234} - N_2U_{1,\,234}] + \\ + {}^1/_4(1-U_1)(1-U_2)\,J^{\pm(2)}_{1234}p_3^{-1}p_4^{-1}(1-U_3)(1-U_4). \end{aligned} \tag{35.18}$$

Здесь приняты во внимание (2) и (34.65). Благодаря равенству $X_2 - N_2 = -U_2$ оператор X_2 из правой части (18) выпадает. Из полученного равенства видим, что функция $V^{\pm}_{1234}$, как и $J^{\pm}_{1234}$, представляется в виде суммы двух частей

$$V^{\pm}_{1234} = V^{\pm(1)}_{1234} + V^{\pm(2)}_{1234}, \tag{35.19}$$

где

$$V^{\pm(1)}_{1234} = -kT\Theta_2^{\pm}U_2U_{1,\,234} \tag{35.20}$$

— диссипационно-определяемая часть и

$$V^{\pm(2)}_{1234} = {}^1/_4 (1 - U_1)(1 - U_2) J^{\pm(2)}_{1234} p_3^{-1} p_4^{-1} (1 - U_3)(1 - U_4) \qquad (35.21)$$

— диссипационно-неопределяемая часть.

Обратимся теперь к функции W_{1234}. Подставляя равенство (9) в соответствующую формулу (12) и учитывая третье равенство (21.16), получаем

$$W_{1234} = {}^1/_4 (1 - U_1)(1 - U_2) K_{1234} p_3^{-1} p_4^{-1} (1 - U_3)(1 - U_4). \qquad (35.22)$$

Согласно (21.34) диссипационно-определяемая часть функции K_{1234} равна нулю. Поэтому равна нулю и диссипационно-определяемая часть функции W_{1234}:

$$W^{(1)}_{1234} = 0, \qquad (35.23)$$

а выражение (22) совпадает с диссипационно-неопределяемой частью:

$$W^{(2)}_{1234} = {}^1/_4 (1 - U_1)(1 - U_2) K^{(2)}_{1234} p_3^{-1} p_4^{-1} (1 - U_3)(1 - U_4). \qquad (35.24)$$

Суммируя (21) и (23), в силу (11), (21.26) будем иметь

$$U^{\pm\,(2)}_{12,\,34} = {}^1/_4 (1 - U_1)(1 - U_2) Z^{\pm\,(2)}_{12,\,34} (1 - U_3)(1 - U_4), \qquad (35.25)$$

где $Z^{\pm}_{12,\,34} p_3 p_4 = Q^{\pm}_{12,\,34}$. Суммируя (19) и (22), в соответствии с (11) окончательно получаем

$$U_{12,\,34} = -kT\left(\Theta_2^- U_2 U_{1,\,234} + \Theta_1^+ U_1 U_{2,\,134}\right) + U^{(2)}_{12,\,34}, \qquad (35.26)$$

где

$$U^{(2)}_{12,\,34} = U^{-\,(2)}_{12,\,34} + U^{+\,(2)}_{21,\,34} =$$

$$= {}^1/_4 (1 - U_1)(1 - U_2) Z^{(2)}_{12,\,34} (1 - U_3)(1 - U_4). \qquad (35.27)$$

Вследствие (27) и первых двух равенств (21.48) диссипационно-неопределяемая часть $U^{(2)}_{12,\,34}$ удовлетворяет соотношениям

$$U^{(2)}_{12,\,34} = U^{(2)}_{21,\,34}, \qquad \Theta_3^- \Theta_4^- \left(U^{(2)}_{12,\,34}\right)^{\text{в}} = \Theta_1^+ \Theta_2^+ U^{(2)}_{34,\,12}. \qquad (35.28)$$

При выводе последнего из них нужно учесть также (34.10).

Если (26) разрешить относительно $U^{(2)}_{12,\,34}$ и полученное равенство подставить в (28), то будем иметь соотношения, затрагивающие функции $U_{12,\,34}$ и $U_{1,\,234}$.

4. Соотношения для $U_{123,4}$. При вычислении функции (14), т. е. функций (15), следует учитывать члены порядка $(kT)^2$. При этом вместо (13) следует брать более точное выражение

$$\zeta_1^{(\sigma)} = -2^{-1/2} (1 - U_1) \left[\xi_1^{(\sigma)} + {}^1/_2 T^{(\sigma)}_{123} \xi_2^{(\sigma)} (1 - U_3) \sum_\tau \xi_3^{(\tau)}\right], \qquad (35.29)$$

соответствующее учету в (8) квадратичных по флуктуациям членов. Используя (29) и (9), по первой формуле (15) будем иметь

$$U^{-\,-}_{123,\,4} = -{}^1/_4 (1 - U_1)(1 - U_2)(1 - U_3) \times$$

$$\times \sum_\sigma \Big\{ T^{(\sigma)}_{154} (1 - U_4) \Big[R^{(\sigma)}_{523} + {}^1/_2 \sum_\tau T^{(\tau)}_{276} (1 - U_6) \left(R^{(\sigma)}_{57} R^{(\tau)}_{63} + R^{(\sigma)}_{56} R^{(\tau)}_{73}\right) +$$

$$+ {}^1/_2 \sum_{\tau} T^{(\tau)}_{376} (1 - U_6) \left(R^{(\sigma)}_{57} R^{(\tau)}_{26} + R^{(\sigma)}_{56} R^{(\tau)}_{27}\right)\Big] +$$

$$+ {}^1/_2 T^{(\sigma)}_{1564} (1 - U_6)(1 - U_4) \sum_{\tau} \left(R^{(\sigma)}_{52} R^{(\tau)}_{63} + R^{(\sigma)}_{53} R^{(\tau)}_{62}\right)\Big\} +$$

$$+ {}^1/_4 (1 - U_2)(1 - U_3) U_{1,\,564} \sum_{\sigma,\,\tau} R^{(\sigma)}_{52} R^{(\sigma)}_{63}. \qquad (35.30)$$

Входящие сюда суммы

$$\sum_{\sigma} T^{(\sigma)}_{267} R^{(\sigma)}_{63}, \qquad \sum_{\sigma} T^{(\sigma)}_{367} R^{(\sigma)}_{26},$$

т. е. суммы (34.62), исчезают благодаря (34.63) и равенству $Z_{1,\,23} = 0$. Учитывая (21.19), (21.16), а также (34.58), приводим (30) к виду

$$U^{\,-\,-}_{123,\,4} = - {}^1/_4 (1 - U_1) \big[(1 - U_2)(1 - U_3) Q^{\,-\,-}_{123,\,4} +$$

$$+ (1 - U_2) K_{1246} p_6^{-1} U_{63} + (1 - U_3) K_{1346} p_6^{-1} U_{26} +$$

$$+ (1 - U_2) J^{\,-}_{1264} p_6^{-1} U_{63} + (1 - U_3) J^{\,-}_{1364} p_6^{-1} U_{62}\big] p_4^{-1} (1 - U_4) +$$

$$+ U_{1,\,564} (1 - U_5)^{-1} (1 - U_6)^{-1} U_{52} U_{63}. \qquad (35.31)$$

Рассмотрим сначала диссипационно-определяемую часть функции (31). Принимая во внимание (21.32), (21.34), (21.35), а также (2), после сокращений будем иметь

$$U^{\,-\,-\,(1)}_{123,\,4} = (kT)^2 \Theta_2^- \Theta_3^- \left(U_2 U_3 U_{1,\,234} - p_1 p_4^{-1} U^{\text{в}}_{4,\,123}\right). \qquad (35.32)$$

Переходя к диссипационно-неопределяемой части рассматриваемой функции, следует использовать (21.43) и найденные выше формулы (34.18), (21), (22). Производя сокращения в соответствии с формулой $X_l - N_l = -U_l$, получим

$$U^{\,-\,-\,(2)}_{123,\,4} = kT \left(\Theta_3^- U^{\,-\,(2)}_{12,\,43} + \Theta_2^- V^{\,-\,(2)}_{1342} + \Theta_2^+ W^{(2)}_{1342}\right). \qquad (35.33)$$

Аналогичные выкладки можно провести и для $U^{\,+\,-}_{123,\,4}$, $U^{\,+\,+}_{123,\,4}$. При этом в дополнение к (32) и (33) найдем

$$U^{\,\gamma\,\pm\,(1)}_{123,\,4} = (kT)^2 \Theta_2^{\gamma} \Theta_3^{\pm} \left(U_2 U_3 U_{1,\,234} - p_1 p_4^{-1} U^{\text{в}}_{4,\,123}\right), \quad \gamma = \pm, \qquad (35.34)$$

$$\begin{aligned} U^{\,+\,-\,(2)}_{123,\,4} &= kT \left(\Theta_3^- U^{\,+\,(2)}_{12,\,43} + \Theta_2^+ U^{\,-\,(2)}_{13,\,42}\right), \\ U^{\,+\,+\,(2)}_{123,\,4} &= kT \left(\Theta_3^+ V^{\,+\,(2)}_{1243} + \Theta_3^- W^{(2)}_{2134} + \Theta_2^+ U^{\,+\,(2)}_{13,\,42}\right). \end{aligned} \qquad (35.35)$$

Если теперь подставить (32) — (35) в (14), то будем иметь

$$U_{123,\,4} = U^{(1)}_{123,\,4} + U^{(2)}_{123,\,4}, \qquad (35.36)$$

где

$$\beta^2 U^{(1)}_{123,\,4} = \Theta_2^- \Theta_3^- U_2 U_3 U_{1,\,234} + \Theta_1^+ \Theta_3^- U_1 U_3 U_{2,\,134} + \Theta_1^+ \Theta_2^+ U_1 U_2 U_{3,\,124} -$$

$$- \left(p_1 \Theta_2^- \Theta_3^- + p_2 \Theta_1^+ \Theta_3^- + p_3 \Theta_1^+ \Theta_2^+\right) p_4^{-1} U^{\text{в}}_{4,\,123} \qquad (35.37)$$

и

$$\beta U^{(2)}_{123,\,4} = \Theta_3^- U^{(2)}_{12,\,34} + \Theta_2^- U^{\,-\,(2)}_{13,\,24} + \Theta_2^+ U^{\,+\,(2)}_{31,\,24} + \Theta_1^+ U^{(2)}_{23,\,14}. \qquad (35.38)$$

Последние равенства являются аналогами соотношений (18.26) и (18.49), точнее, соответствующих равенств из (18.74), (18.75).

Используя (38) и равенство $U^{-(2)}_{13,42} + U^{+(2)}_{31,42} = U^{(2)}_{13,42}$, а также (37) и (36), функции $U^{\pm(2)}_{12,34}$ можно выразить через $U_{1,234}$, $U_{12,34}$, $U_{123,4}$:

$$U^{\pm\,(2)}_{12,34} = f_{\pm}\,[U_{1,234},\ U_{12,34},\ U_{123,4}]. \tag{35.39}$$

Формулами

$$\tilde{\tilde{M}}_{1234} = (\Theta_2^{\pm})^{-1}\,V^{\pm\,(2)} = (\Theta_2^{-} - \Theta_{24}^{-})^{-1}\,(\Theta_{24}^{+}U^{-\,(2)}_{12,34} - \Theta_{24}^{-}U^{+\,(2)}_{12,34}),$$

$$\tilde{\tilde{N}}_{1234} = (\Theta_{24}^{-})^{-1}\,W^{(2)}_{1234} = (\Theta_2^{-} - \Theta_{24}^{-})^{-1}\,(\Theta_2^{-}U^{+\,(2)}_{12,34} - \Theta_2^{+}U^{-\,(2)}_{12,34}), \tag{35.40}$$

которые аналогичны (18.54) и (18.52), введем вспомогательные функции. Используя (21), (22), (21.44а), (21.45) и (18.39), можно доказать, что они обладают такими же свойствами, что и M_{1234}, N_{1234}, а именно, удовлетворяют равенствам, аналогичным (18.39). Подставляя (39) в правую часть (40) и используя эти свойства, можно получить различные соотношения, связывающие функции $U_{1,234}$, $U_{12,34}$, $U_{123,4}$.

В неквантовом случае из (36) — (38) получаем такое ФДС:

$$\beta^2 U_{123,4} = U_2U_3U_{1,234} + U_1U_3U_{2,134} + U_1U_2U_{3,124} + \\ + U^{\text{в}}_{4,123} + \beta\,(U^{(2)}_{12,34} + U^{(2)}_{13,24} + U^{(2)}_{23,14}). \tag{35.41}$$

Следовательно, в неквантовом случае $U_{123,4}$ выражается через $U_{1,234}$ и $U_{12,34}$.

5. Соотношения для условного четверного коррелятора уходящих волн. Для вычисления условного коррелятора $\langle g_1^{\text{у}}, g_2^{\text{у}}, g_3^{\text{у}}, g_4^{\text{у}}\rangle_{g^{\text{п}}}$, соответствующего фиксированным приходящим волнам, т. е. коррелятора (16), следует воспользоваться более точным, нежели (29), равенством (8). При этом нужно учесть формулы (21.47), (21.32), (21.34), (21.35), (21.43), а также (34.18), (2), (20), (21), (23) — (25). Опуская выкладки, приведем окончательный результат:

$$U_{1234} = U^{(1)}_{1234} + U^{(2)}_{1234}, \tag{35.42}$$

где

$$\beta^3 U^{(1)}_{1234} = -\Theta_2^{-}\Theta_3^{-}\Theta_4^{-}\,(U_2U_3U_4U_{1,234} + U_1U^{\text{в}}_{1,234}) - \\ - \Theta_1^{+}\Theta_3^{-}\Theta_4^{-}\,(U_1U_3U_4U_{2,134} + U_2U^{\text{в}}_{2,134}) - \Theta_1^{+}\Theta_2^{+}\Theta_4^{-}\,(U_1U_2U_4U_{3,124} + \\ + U_3U^{\text{в}}_{3,124}) - \Theta_1^{+}\Theta_2^{+}\Theta_3^{+}\,(U_1U_2U_3U_{4,123} + U_4U^{\text{в}}_{4,123}), \tag{35.43}$$

$$\beta^2 U^{(2)}_{1234} = \Theta_3^{-}\Theta_4^{-}U_3U_4U^{(2)}_{12,34} + \Theta_4^{-}U_2U_4\,(\Theta_2^{-}U^{-\,(2)}_{13,24} + \Theta_2^{+}U^{+\,(2)}_{31,24}) + \\ + U_2U_3\,(\Theta_2^{-}\Theta_3^{-}V^{-\,(2)}_{1423} + \Theta_2^{+}\Theta_3^{+}V^{+\,(2)}_{4123} + \Theta_2^{-}\Theta_3^{+}W_{1423} + \Theta_2^{+}\Theta_3^{-}W_{1432}) + \\ + \Theta_1^{+}\Theta_4^{-}U_1U_4U^{(2)}_{23,14} + \Theta_1^{+}U_1U_3\,(\Theta_3^{-}U^{-\,(2)}_{24,31} + \Theta_3^{+}U^{+}_{42,31}) + \\ + \Theta_1^{+}\Theta_2^{+}U_1U_2U^{(2)}_{34,12}. \tag{35.44}$$

Вследствие того, что функции (40) удовлетворяют равенствам, аналогичным (18.39), как нетрудно доказать, в (44) вместо

$$\Theta_2^{-}\Theta_3^{-}V^{-\,(2)}_{1423} + \Theta_2^{+}\Theta_3^{+}V^{+\,(2)}_{4123} + \Theta_2^{-}\Theta_3^{+}W_{1423} + \Theta_2^{+}\Theta_3^{-}W_{1432}$$

можно писать $E_1\Theta_2^+\Theta_3^+U^{(2)}_{14,\,23}$. Следовательно, U_{1234} выражается через $U_{1,\,234}$, $U_{12,\,34}$, $U_{123,\,4}$. В неквантовом случае из (42) — (44) имеем

$$U_{1234} = -(kT)^3 P_{(1234)} \left(U_2U_3U_4U_{1,\,234} + U_1U^{\text{в}}_{1,\,234}\right) + \\ + P_{(234)} \left[P_{14} \left(U_3U_4U^{(2)}_{12,\,34}\right)\right], \quad (35.45$$

так что U_{1234} выражается через $U_{1,\,234}$ и $U_{12,\,34}$.

Стохастическое представление (7) можно использовать также для отыскания безусловных корреляторов при случайных и операторных падающих волнах. В частности, в неквантовом случае нетрудно получить выражение

$$\langle g_1^{\text{у}},\ g_2^{\text{у}},\ g_3^{\text{у}},\ g_4^{\text{у}}\rangle = \\ = U_{1234} + P_{(1234)} \left(U_4U_{123,\,5}R^{\text{п}}_{45}\right) + P_{(234)} \left[P_{14} \left(U_3U_4U_{12,\,56}R^{\text{п}}_{35}R^{\text{п}}_{46}\right)\right] + \\ + U_1U_2U_3U_4R^{\text{п}}_{1234} + P_{(1234)} \left(U_2U_3U_4U_{1,\,567}R^{\text{п}}_{25}R^{\text{п}}_{36}R^{\text{п}}_{47}\right), \quad (35.46)$$

где $R^{\text{п}}_{1\ldots m} = \langle g_1^{\text{п}},\ \ldots,\ g_m^{\text{п}}\rangle$ — корреляторы падающих волн. В (46) следует подставить соотношения (41) и (45). Несколько более громоздка формула, определяющая квантовый коррелятор, поэтому мы ее не будем приводить.

6. Основные четырехиндексные соотношения в произвольном представлении. Итак, мы получили различные соотношения, связывающие четырехиндексные функции $U_{\ldots}$. По причине, указанной в п. 34.1, они относятся к временному представлению. Из них легко получить ковариантные соотношения, пригодные в любом, в частности спектральном, представлении, если в нужных местах дописать метрический тензор $J = \|J_{12}\|$. При учете (26), (37), (43) для диссипационно-определяемых частей получаем соотношения

$$\beta U^{(1)}_{12,\,34} = -\Theta_2^- U_2J_2U_{1,\,234} - \Theta_1^+ U_1J_1U_{2,\,134},$$

$$\beta^2 U^{(1)}_{123,\,4} = \Theta_2^-\Theta_3^- U_2U_3J_2J_3U_{1,\,234} + \\ + \Theta_1^+\Theta_3^- U_1U_3J_1J_3U_{2,\,134} + \Theta_1^+\Theta_2^+ U_1U_2J_1J_2U_{3,\,124} - \\ - \left(p_1\Theta_2^-\Theta_3^- + p_2\Theta_1^+\Theta_3^- + p_3\Theta_1^+\Theta_2^+\right) p_4^{-1} J_1J_2J_3J_4U^{\text{в}}_{4,\,123}, \quad (35.47)$$

$$\beta^3 U^{(1)}_{1234} = -\Theta_2^-\Theta_3^-\Theta_4^- \Xi_{1234} - \Theta_1^+\Theta_3^-\Theta_4^- \Xi_{2134} - \\ - \Theta_1^+\Theta_2^+\Theta_4^- \Xi_{3124} - \Theta_1^+\Theta_2^+\Theta_3^+ \Xi_{4123},$$

где $\Xi_{1234} = U_2U_3U_4J_2J_3J_4U_{1,\,234} + U_1J_2J_3J_4U^{\text{в}}_{1,\,234}$. В согласованности приведенных равенств можно убедиться, если в них писать все индексы, причем контравариантные индексы писать вверху. Оператор J в (47) является ковариантным. В случае спектрального представления он имеет вид, указанный во втором равенстве (33.28).

Аналогичным образом можно обобщить соотношения (28) и (38). Это дает

$$U^{(2)}_{12,\,34} = U^{(2)}_{21,\,34}, \qquad \Theta_3^-\Theta_4^- U^{(2)\,\text{в}}_{12,\,34} J_3J_4 = \Theta_1^+\Theta_2^+ U_{34,\,12}J_1J_2,$$

$$\beta U^{(2)}_{123,\,4} = \Theta_3^- J_3U^{(2)}_{12,\,34} + \Theta_2^- J_2U^{-\,(2)}_{13,\,24} + \Theta_2^+ J_2U^{+\,(2)}_{31,\,24} + \Theta_1^+ J_1U^{(2)}_{23,\,14}.$$

Наконец, в силу (44) имеем

$$\beta^2 U^{(2)}_{1234} = \Theta_3^- \Theta_4^- U_3 U_4 J_3 J_4 U^{(2)}_{12,\,34} + \Theta_4^- U_2 U_4 J_2 J_4 \left(\Theta_2^- U^{-\,(2)}_{13,\,24} + \Theta_2^+ U^{+\,(2)}_{31,\,24}\right) +$$
$$+ E_1 \Theta_2^+ \Theta_3^+ U_2 U_3 J_2 J_3 U^{(2)}_{14,\,23} + \Theta_1^+ \Theta_4^- U_1 U_4 J_1 J_4 U^{(2)}_{23,\,14} +$$
$$+ \Theta_1^+ U_1 U_3 J_1 J_3 \left(\Theta_3^- U^{-\,(2)}_{24,\,31} + \Theta_3^+ U^{+\,(2)}_{42,\,31}\right) + \Theta_1^+ \Theta_2^+ U_1 U_2 J_1 J_2 U^{(2)}_{34,\,12}.$$

Нужно отметить, что для функций

$$\overline{U}_{1\,\ldots\,m,\,(m+1)\,\ldots\,n} = U_{1\,\ldots\,m,\,(m+1)\,\ldots\,n} J_{m+1} \ldots J_n,$$

которые ковариантны по всем своим индексам, мы вместо выписанных выше равенств снова получим соотношения типа (26), (37), (43), 28), (38), (44). То же самое относится и к двух- и трехиндексным соотношениям из § 34.

Из приведенных результатов видно, что справедливы универсальные соотношения кирхгофовского типа, которые по своей структуре во многом напоминают ФДС первого, второго и третьего родов. Однако имеются и отличия: несколько другой вид имеет двухиндексное ФДС (34.19), в соотношениях с большим числом индексов дополнительно присутствует двухиндексная матрица $U_{1,\,2}$, чего не было в ФДС первого, второго и третьего родов.

ЗАМЕЧАНИЯ ПО ЛИТЕРАТУРЕ К ГЛАВЕ 8

Обычный закон Кирхгофа изложен во многих учебниках, например, в § 63 [29].

Справедливость универсального соотношения, выражающего обобщенный закон Кирхгофа и соответствующего линейному приближению, была подмечена и проверена на частных случаях в работе [22] (см. также книгу [23]). Это соотношение было доказано в [53, 57], там же были получены нелинейные соотношения кирхгофовского типа.

ДОПОЛНЕНИЕ

1. Марковские процессы с точки зрения микроскопической динамики

Совокупность молекул, ионов и т. п. образует динамическую систему, которая имеет некоторый гамильтониан $\mathscr{H}(z)$ и эволюционирует в соответствии с динамическими уравнениями Гамильтона. С точки зрения этой молекулярной динамики модель марковских процессов заведомо является приближенной. Только в случае полевых динамических переменных и пространственно-неограниченной системы марковская модель может быть точной. Далее, поведение далеко не всех дискретных (т. е. многочастичных) динамических систем может быть приближенно описано марковской моделью. Те системы, для которых может быть построена марковская модель, назовем марковскоподобными. Такие системы непременно характеризуются по меньшей мере двумя временными масштабами: постоянной времени макроскопических релаксаций τ_p, которая указывает быстроту изменения выбранных термодинамических параметров $B_\alpha(z)$, и постоянной времени τ_0 установления локального равновесия или временем корреляции случайных воздействий на параметры $B_\alpha(z)$. Указанные постоянные времени должны быть существенно различными, т. е. должно уверенно выполняться неравенство

$$\tau_p \gg \tau_0.$$

Введем среднее время $\tau_c = (\tau_p\tau_0)^{1/2}$, которое, очевидно, удовлетворяет неравенствам

$$\tau_p \gg \tau_c \gg \tau_0. \qquad (Д. 1)$$

1. Операторы $\widehat{\Pi}$ и $\widehat{\Pi}^-$. Термодинамическое описание динамической системы является сокращенным. При этом не следят за поведением огромного числа динамических переменных z, а следят за поведением относительно небольшого числа выбранных термодинамических параметров $B_\alpha(z)$, $\alpha = 1, \ldots, r$. Зная распределение $\rho(z)$ в фазовом пространстве, нетрудно найти распределение

$$w(A) = \int \delta(A - B(z))\,\rho(z)\,dz \qquad (Д.2)$$

термодинамических параметров. Вводя линейный оператор $\widehat{\Pi}$ отображения пространства распределений в фазовом пространстве на пространство распределений w, равенство (2) можно записать в виде

$$w = \widehat{\Pi}\rho \equiv \int \delta(A - B(z))\,\rho(z)\,dz. \qquad (Д.3)$$

Введенный оператор имеет матричные элементы

$$(\Pi)_{Az} = \delta\,(A - B\,(z)). \qquad (Д.4)$$

Распределение в фазовом пространстве эволюционирует в соответствии с уравнением Лиувилля

$$\dot{\rho}\,(z) = \hat{L}\rho\,(z) \equiv \{\mathcal{H},\ \rho\}, \qquad (Д.5)$$

которое вытекает из уравнений Гамильтона. Здесь

$$L = \sum_{k=1}^{n} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} \frac{\partial}{\partial p_k} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k} \frac{\partial}{\partial q_k} \right) \qquad (Д.6)$$

— оператор Лиувилля.

Временная эволюция распределения ρ индуцирует временную эволюцию распределения (2). Теперь предположим, что независимым образом задано распределение $w\,(A)$, и мы хотим найти, как оно будет эволюционировать, т. е. найти его будущие значения. Это можно сделать так: по $w\,(A)$ восстановить $\rho\,(z)$, затем использовать уравнение Лиувилля, а потом снова вернуться к w. Но как найти распределение $\rho\,(z)$, удовлетворяющее уравнению (2) или (3) при заданном $w\,(A)$? Оператор $\hat{\Pi}$ сильно вырожден, поэтому обратного оператора $\hat{\Pi}^{-1}$ не существует. Однако можно ввести обобщенный обратный оператор $\hat{\Pi}^{-}$ такой, чтобы произведение $\hat{\Pi}\Pi^{-}$ было единичным оператором в пространстве распределений $w\,(z)$. Тогда, полагая

$$\rho\,(z) = \Pi^{-} w\,(A) \qquad (Д.7)$$

и возвращаясь от (7) в соответствии с формулой (3) к распределению по A, мы получим прежнее распределение $w\,(A)$. Требование, чтобы $\hat{\Pi}\hat{\Pi}^{-}$ было единичным оператором в пространстве распределений w, эквивалентно равенству

$$\hat{\Pi}\hat{\Pi}^{-}\hat{\Pi} = \hat{\Pi}, \qquad (Д.8)$$

которое, как известно из теории матриц, есть определение обобщенной обратной матрицы $\hat{\Pi}^{-}$.

Нужно отметить, что формулой (8) оператор $\hat{\Pi}^{-}$ определяется неоднозначно. В выборе его вида помогают дополнительные соображения. Опишем один из возможных операторов $\hat{\Pi}^{-}$ в нашем случае. Пусть $\rho_{\text{р}}\,(z)$ — равновесное распределение, удовлетворяющее уравнению

$$\hat{L}\rho_{\text{р}}\,(z) = 0; \qquad (Д.9)$$

в качестве него можно взять каноническое (2.5) или микроканоническое (2.6) распределение. По формуле (3) ему соответствует распределение

$$w_{\text{р}}\,(A) = \hat{\Pi}\rho_{\text{р}}\,(z). \qquad (Д.10)$$

Оператор $\hat{\Pi}^{-}$ определяем формулой

$$\hat{\Pi}^{-} w\,(A) = \rho_{\text{р}}\,(z)\, w\,(B\,(z))/w_{\text{р}}\,(B\,(z)). \qquad (Д.11)$$

Нетрудно проверить, что, подействовав на (11) оператором П и используя (2), мы снова придем к исходному распределению $w(A)$. Следовательно, требуемое условие выполнено.

Из (11) следует, что оператор Π^- имеет матричные элементы

$$(\widehat{\Pi}^-)_{zA} = \rho_p(z)\,\delta(B(z) - A)\,w_p^{-1}(A). \tag{Д.12}$$

Учитывая (4), это равенство можно записать в виде

$$\widehat{\Pi}^- = \widehat{\rho}_p \widehat{\Pi}^{\text{т}} \widehat{w}_p^{-1}, \tag{Д.13}$$

где $\widehat{\rho}_p$ и $\widehat{w}_p^{-1}$ — операторы умножения на $\rho_p(z)$ и $1/w_p(A)$ соответственно, а $\widehat{\Pi}^{\text{т}}$ — транспонированный оператор $\widehat{\Pi}$.

Обозначим

$$\widehat{P} = \widehat{\Pi}^- \widehat{\Pi}; \tag{Д.14}$$

из (8) вытекает, что этот оператор удовлетворяет равенству

$$\widehat{P}^2 = \widehat{P}.$$

Он является оператором проектирования в пространстве фазовых распределений.

2. Кинетический оператор $\widehat{M}$. При помощи операторов $\widehat{\Pi}^-$, $\widehat{\Pi}$ эволюция распределений $w(A)$ во времени записывается весьма просто. Пусть в начальный момент времени t_0 имело место распределение $w_{t_0}(A)$. Ему соответствует распределение $\widehat{\Pi}^- w_{t_0}$ в фазовом пространстве. Решая уравнение (5) при начальном распределении $\widehat{\Pi}^- w_{t_0}$, находим распределения в последующие моменты времени. Соответствующее решение уравнения Лиувилля можно записать так:

$$\rho(z, t) = \exp[\widehat{L}(t - t_0)]\,\widehat{\Pi}^- w_{t_0}.$$

Используя полученные распределения, по формуле (3) нетрудно найти эволюцию распределения термодинамических параметров:

$$w_t(A, t) = \int (\widehat{\Pi} \exp[\widehat{L}(t - t_0)]\,\widehat{\Pi}^-)_{AA'} w_{t_0}(A')\,dA'. \tag{Д.15}$$

Если в правой части этого равенства не производить интегрирования по A', то получим двухвременное распределение

$$w_{tt_0}(A, A') = (\widehat{\Pi} \exp[\widehat{L}(t - t_0)]\,\widehat{\Pi}^-)_{AA'}\, w_{t_0}(A'). \tag{Д.16}$$

Здесь и в (15) в правой части записаны матричные элементы оператора $\widehat{\Pi} \exp[\widehat{L}(t - t_0)]\,\widehat{\Pi}^-$. Из (16) нетрудно найти вероятности перехода, т. е. условные вероятности

$$w_{tt_0}(A \mid A') = (\widehat{\Pi} \exp[\widehat{L}(t - t_0)]\,\widehat{\Pi}^-)_{AA'}. \tag{Д.17}$$

В случае, если динамическая система является марковскоподобной, т. е. процесс эволюции термодинамических параметров близок к марковскому, вероятности перехода (17) должны приближенно удовлетворять уравнению Смолуховского — Чепмена — Колмогорова (3.7), т. е. должно выполняться равенство

$$\widehat{\Pi} \exp(\widehat{L} t_2)\,\widehat{P} \exp(\widehat{L} t_1)\,\widehat{\Pi}^- = \widehat{\Pi} \exp[\widehat{L}(t_1 + t_2)]\,\widehat{\Pi}^- + O(\mu). \tag{Д.18}$$

Здесь использовано (14); μ — некоторый малый параметр. Поскольку процесс $B(t)$ не является точно марковским, равенство (18) может приближенно выполняться лишь при $t_1 \gg \tau_0$, $t_2 \gg \tau_0$. Будем полагать, что в (18) $t_1, t_2 \gtrsim \tau_c$, где τ_c — величина, удовлетворяющая неравенствам (1).

Для реального динамического процесса предельного перехода $\tau \to 0$, имеющегося в (3.13) и определяющего оператор кинетического уравнения, совершать не приходится. Вместо этого определим оператор $\hat{M}$ кинетического уравнения

$$\dot{w}(A) = \hat{M} w(A) \qquad (\text{Д}.19)$$

формулой

$$\hat{M} = \tau_c^{-1} \hat{\Pi} (\exp(\hat{L}\tau_c) - \hat{1}) \hat{\Pi}^-, \qquad (\text{Д}.20)$$

где $\hat{1}$ — тождественный оператор в пространстве фазовых распределений. Приближенную справедливость уравнения (19) при операторе (20) можно доказать обычным образом исходя из уравнения (18).

Член $O(\mu)$, описывающий неточность равенства (18), приводит к тому, что оператор (20) определяется с погрешностью $\tau_c^{-1} O(\mu)$. Отсюда легко получить, что решение

$$w(A, t) = \exp[\hat{M}(t - t_0)]\, w_0(A)$$

уравнения (19) при $t - t_0 \sim \tau_p$ имеет относительную погрешность порядка $\tau_p \mu / \tau_c$. Для марковскоподобных динамических систем должно выполняться неравенство

$$(\tau_p/\tau_c)\, \mu \ll 1, \quad \text{т. е.} \quad (\tau_p/\tau_0)^{1/2} \mu \ll 1.$$

В (20) можно менять время τ_c, при этом M будет мало меняться, если только τ_c остается в диапазоне (1). Рассмотрим эту неизменность подробнее. Приравнивая нулю производную $d\hat{M}/d\tau_c$, получаем

$$0 \approx \hat{\Pi} \frac{d}{d\tau_c} [\tau_c^{-1} (\exp(\hat{L}\tau_c) - \hat{1})] \hat{\Pi}^- =$$

$$= \hat{\Pi} [\tau_c^{-1} \hat{L} \exp(\hat{L}\tau_c) - \tau_c^{-2} (\exp(\hat{L}\tau_c) - \hat{1})] \hat{\Pi}^-$$

или

$$\tau_c^{-1} \hat{\Pi} (\exp(\hat{L}\tau_c) - \hat{1}) \hat{\Pi}^- \approx \hat{\Pi} \hat{L} \exp(\hat{L}\tau_c) \hat{\Pi}^-.$$

Вследствие этого равенства оператор (20) можно записать также в форме

$$\hat{M} = \hat{\Pi} \hat{L} \exp(\hat{L}\tau_c) \hat{\Pi}^-. \qquad (\text{Д}.21)$$

Оператор $\hat{N}(\tau) = \hat{\Pi} \hat{L} \exp(\hat{L}\tau) \hat{\Pi}^-$ в случае марковскоподобных процессов быстро меняется при $\tau \sim \tau_0$, а затем в диапазоне $\tau_0 \ll \tau \ll \tau_p$ медленно меняется и мало отличается от $\hat{M}$. Выражение в правой части (20) есть среднее $\frac{1}{\tau_c} \int\limits_0^{\tau_c} \hat{N}(\tau)\, d\tau$ и совпадает с (21).

3. Свойства оператора кинетического уравнения. а) Если подействовать оператором (21) на равновесное распределение (10), то получим

$$\hat{M} w_p(A) = \hat{\Pi}\hat{L}\exp(\hat{L}\tau_c)\,\hat{\Pi}^- w_p(A). \tag{Д.22}$$

Вследствие (11) имеем

$$\hat{\Pi}^- w_p(A) = \rho_p(z).$$

Поэтому (22) принимает вид

$$\hat{M} w_p(A) = \hat{\Pi}\hat{L}\exp(\hat{L}\tau_c)\,\rho_p(z).$$

Но в силу (9) выражение $\hat{L}\exp(\hat{L}\tau_c)\rho_p$ равно нулю. Следовательно,

$$\hat{M} w_p(A) = 0. \tag{Д.23}$$

Это уравнение совершенно естественно: равновесное распределение и не должно изменяться со временем. Оно свидетельствует о непротиворечивости теории.

б) Рассмотрим теперь вопрос о временной обратимости. Временная обратимость обусловлена, как отмечалось в § 6, равенством

$$\mathscr{H}(q, -p) = \mathscr{H}(q, p) \quad \text{или} \quad \mathscr{H}(\varepsilon z) = \mathscr{H}(z). \tag{Д.24}$$

Введем операцию ε-сопряжения, которую мы обозначим так: $(\ldots)_\varepsilon$. Она переводит оператор $\hat{R}$ с матричными элементами $R_{zz'}$ или R_{zB} и т. п. в оператор $(\hat{R})_\varepsilon$, имеющий матричные элементы $R_{\varepsilon z,\,\varepsilon z'}$ или $R_{\varepsilon z,\,\varepsilon B}$ и т. п. Здесь, как и раньше, $\varepsilon z = \varepsilon(q, p) = (q, -p)$, $\varepsilon B = \{\varepsilon_\alpha B_\alpha\}$.

Применим введенную операцию к оператору Лиувилля (6), который имеет матричные элементы

$$L_{zz'} = \sum_{k=1}^{n}\left(\frac{\partial\mathscr{H}(q, p)}{\partial q_k}\frac{\partial}{\partial p_k} - \frac{\partial\mathscr{H}(q, p)}{\partial p_k}\frac{\partial}{\partial q_k}\right)\delta(q-q')\,\delta(p-p'). \tag{Д.25}$$

Согласно указанному определению получаем

$$(\hat{L})_\varepsilon = \left\|\sum_{k=1}^{n}\left(-\frac{\partial\mathscr{H}(q, -p)}{\partial q_k}\frac{\partial}{\partial p_k} + \frac{\partial\mathscr{H}(q, -p)}{\partial p_k}\frac{\partial}{\partial q_k}\right)\delta(z-z')\right\|. \tag{Д.26}$$

Видим, что при условии (24) выражение в правой части (26) лишь знаком отличается от выражения (25). Следовательно, при условии временной обратимости (24) имеет место равенство

$$(\hat{L})_\varepsilon = -\hat{L}. \tag{Д.27}$$

Благодаря этому равенству уравнение Лиувилля $\dot{\rho} = \hat{L}\rho$ остается инвариантным при обращении знака времени. Уравнение же (19) не является инвариантным при замене $t \to -t$, так как равенство $(\hat{M})_\varepsilon = -\hat{M}$ типа (27) для оператора (20) или (21) не выполняется. Этим объясняется то, что уравнение (19), в отличие от (5), способно описывать необратимые процессы релаксации. Нужно отметить, однако, что оператор $\widehat{M}$, передающий обусловленную диссипацией необратимость процессов $A\ (t)$, удовлетворяет другому условию обратимости. Оно соответствует не инвариантности процессов, а инвариантности многовременных стационарных распределений при обращении времени. Выведем его.

Подставляя (13) в (21), имеем

$$\widehat{M} = \widehat{\Pi}\widehat{L} \exp (\widehat{L}\tau_c)\, \widehat{\rho}_p\widehat{\Pi}^{\text{т}}\widehat{w}_p^{-1}. \qquad (\text{Д}.28)$$

Подействуем на обе части этого равенства операцией ε-сопряжения. Поскольку она обладает свойством дистрибутивности, получим

$$(\widehat{M}_\varepsilon) = (\widehat{\Pi})_\varepsilon (\widehat{L})_\varepsilon (\exp (\widehat{L}\tau_c))_\varepsilon (\widehat{\rho}_p)_\varepsilon (\widehat{\Pi}^{\text{т}})_\varepsilon (\widehat{w}^{-1})_\varepsilon.$$

Нетрудно проверить, скажем, разлагая экспоненту в ряд, что справедливо равенство

$$(\exp (\widehat{L}\tau_c))_\varepsilon = \exp [(\widehat{L})_\varepsilon\, \tau_c].$$

Используя его и учитывая (27), будем иметь

$$(\widehat{M})_\varepsilon = -(\widehat{\Pi})_\varepsilon \widehat{L} \exp (-\widehat{L}\tau_c)\, (\widehat{\rho}_p)_\varepsilon (\widehat{\Pi}^{\text{т}})_\varepsilon (\widehat{w}^{-1})_\varepsilon. \qquad (\text{Д}.29)$$

Далее в силу (4) находим

$$(\widehat{\Pi})_{\varepsilon A,\, \varepsilon z} = \delta (\varepsilon A - B\ (\varepsilon z)).$$

Последняя функция равна $\delta\ (\varepsilon A - \varepsilon B\ (z))$, ибо $B\ (\varepsilon z) = \varepsilon B\ (z)$. Следовательно,

$$(\widehat{\Pi})_\varepsilon = \widehat{\Pi}.$$

Равновесное распределение $\rho_p\ (z)$ выражается через гамильтониан $\mathscr{H}\ (z)$. Поэтому из (24) вытекает равенство $\rho_p\ (\varepsilon z) = \rho_p\ (z)$. Это означает, что $(\widehat{\rho}_p\ (z))_\varepsilon = \widehat{\rho}_p\ (z)$. Наконец, из (10) имеем

$$w_p\ (\varepsilon A) = (\widehat{\Pi})_\varepsilon\, \rho_p\ (\varepsilon z) = \widehat{\Pi}\rho_p\ (z),$$

так что $w_p\ (\varepsilon B) = w_p\ (B)$ и $(\widehat{w}_p^{-1})_\varepsilon = \widehat{w}_p^{-1}$. Благодаря приведенным соотношениям равенство (29) приводится к виду

$$(\widehat{M})_\varepsilon = -\widehat{\Pi}\widehat{L} \exp (-\widehat{L}\tau_c)\, \widehat{\rho}_p\Pi^{\text{т}}\widehat{w}_p^{-1}.$$

Производя в обеих частях этого равенства транспонирование, получим

$$(\widehat{M})_\varepsilon^{\text{т}} = \widehat{w}_p^{-1}\widehat{\Pi}\widehat{\rho}_p \exp (\widehat{L}\tau_c)\, \widehat{L}\widehat{\Pi}^{\text{т}}.$$

Здесь использовано легко проверяемое свойство $\widehat{L}^{\text{т}} = -\widehat{L}$ оператора (6).

Оператор $\widehat{L}$ коммутирует с $\widehat{\rho}_p$. В самом деле, равенство $\widehat{L}\widehat{\rho}_p - \widehat{\rho}_p\widehat{L} = 0$ есть не что иное, как другой способ записи уравнения (9). Используя эту коммутативность, полученную формулу можно записать так:

$$(\widehat{M})_\varepsilon^{\text{т}} = \widehat{w}_p^{-1}\widehat{\Pi}\widehat{L} \exp (\widehat{L}\tau_c)\, \widehat{\rho}_p\widehat{\Pi}^{\text{т}}.$$

Вследствие (28) отсюда получаем

$$(\widehat{M})^{\text{т}}_{e} = \widehat{w}_{\text{p}}^{-1}\widehat{M}\widehat{w}_{\text{p}}. \qquad (\text{Д}.29\text{а})$$

Это и есть искомое условие инвариантности распределений. Естественно, оно совпадает с равенством (6.21), выведенным в § 6 чисто марковскими методами. Здесь оно получено другим методом для марковскоподобных динамических процессов.

4. Приведение кинетического оператора к форме обобщенного оператора Фоккера — Планка. Оператор (20) или (21) можно привести к различным конкретным формам. Выведем одну из таких форм. Используя (4), (12), запишем оператор (21) подробнее:

$$(\widehat{M})_{AA'} = \int \delta(A - B(z))\,[\widehat{L}\exp(\widehat{L}\tau_{\text{c}})\,\rho_{\text{p}}(z)\,\delta(A' - B(z))]\,dz\,w_{\text{p}}^{-1}(A'). \qquad (\text{Д}.30)$$

Меняя порядок сомножителей под знаком интеграла и относя оператор $\widehat{L}$ к другому сомножителю, что связано с его транспонированием, из (30) можно получить

$$(\widehat{M})_{AA'} = \int \delta(A' - B(z))\,\rho_{\text{p}}(z)\,[(-\widehat{L})\exp(-\widehat{L}\tau_{\text{c}})\,\delta(A - B(z))]\,dz\,w_{\text{p}}^{-1}(A'). \qquad (\text{Д}.31)$$

Здесь использовано указанное ранее свойство $\widehat{L}^{\text{т}} = -\widehat{L}$. Рассмотрим выражение

$$-\widehat{L}\exp(-\widehat{L}\tau)\,\delta(A - B(z)) = \frac{\partial}{\partial\tau}\,[\exp(-\widehat{L}\tau)\,\delta(A - B(z))]. \qquad (\text{Д}.32)$$

При любых функциях f, F_1, ..., F_n справедливо равенство

$$\exp(-\widehat{L}\tau)\,f(F_1(z),\ \ldots,\ F_n(z)) =$$
$$= f(\exp(-\widehat{L}\tau)\,F_1(z),\ \ldots,\ \exp(-\widehat{L}\tau)\,F_n(z)). \qquad (\text{Д}.33)$$

Пользуясь им, приводим (32) к виду

$$-\widehat{L}\exp(-\widehat{L}\tau)\,\delta(A - B(z)) = \frac{\partial}{\partial\tau}\,\delta(A - \exp(-\widehat{L}\tau)\,B(z)).$$

Дифференцирование в правой части проводим по правилу дифференцирования сложной функции: сначала производим дифференцирование по аргументу функции δ или, что то же самое, по A, а затем дифференцируем аргумент по τ. Это дает

$$-\widehat{L}\exp(-\widehat{L}\tau)\,\delta(A - B(z)) =$$
$$= \frac{\partial}{\partial A}\,\{\delta(A - \exp(-\widehat{L}\tau)\,B(z))\,[\exp(-\widehat{L}\tau)\,\widehat{L}B(z)]\} =$$
$$= \frac{\partial}{\partial A}\,\{[\exp(-\widehat{L}\tau)\,[\delta(A - B(z))]]\,[\exp(-L\tau)\,LB(z)]\}. \qquad (\text{Д}.34)$$

Это равенство можно записать и так:

$$-\widehat{L}\exp(-\widehat{L}\tau)\,\delta(A-B(z))=\frac{\partial}{\partial A}\{\delta(A-B(z))[\exp(-L\tau)LB(z)]\}-$$
$$-\frac{\partial}{\partial A}\left\{\left[\frac{\exp(L\tau)-1}{L}\widehat{L}\exp(-L\tau)\,\delta(A-B(z))\right][\exp(-L\tau)LB(z)]\right\},\qquad(\text{Д}.35)$$

Учитывая данное равенство, приводим (31) к виду

$$(\widehat{M})_{AA'}=-\frac{\partial}{\partial A}\int\delta(A'-B(z))\,\rho_{\text{p}}(z)\,\delta(A-B(z))\,v(z,\ \tau_{\text{c}})\,dz\,w_{\text{p}}^{-1}(A')-$$
$$-\frac{\partial}{\partial A}\int\delta(A'-B(z))\,\rho_{\text{p}}(z)\,v(z,\ \tau_{\text{c}})\times$$
$$\times\left[\frac{\exp(\widehat{L}\tau_{\text{c}})-1}{\widehat{L}}(-\widehat{L})\exp(-\widehat{L}\tau_{\text{c}})\,\delta(A-B(z))\right]dz\,w_{\text{p}}^{-1}(A').\qquad(\text{Д}.36)$$

Здесь обозначено $v(z,\ \tau)=-\widehat{L}\exp(-\widehat{L}\tau)\,B(z)=d\,[\exp(-L\tau)\times\times B(z)]/d\tau$. Поскольку во втором члене в правой части стоит выражение $-\widehat{L}\exp(-\widehat{L}\tau)\,\delta(A-B(z))$, к нему можно снова применить преобразование (34) или (35).

Используя (34), выражение, стоящее в правой части (36) в квадратных скобках, приводим к виду

$$\widehat{L}^{-1}[\exp(\widehat{L}\tau_{\text{c}})-\widehat{1}]\frac{\partial}{\partial A}\{[\exp(-\widehat{L}\tau_{\text{c}})\,\delta(A-B(z))](\exp(-\widehat{L}\tau_{\text{c}})\widehat{L}B(z))\}$$

или, если использовать (33),

$$\frac{\partial}{\partial A}\{\widehat{L}^{-1}[\exp(\widehat{L}\tau_{\text{c}})-\widehat{1}]\exp(-\widehat{L}\tau_{\text{c}})[\delta(A-B(z))(\widehat{L}B(z))]\}=$$
$$=-\frac{\partial}{\partial A}\{\widehat{L}^{-1}(\widehat{1}-\exp(-\widehat{L}\tau_{\text{c}}))[\delta(A-B(z))\,v(z,\ 0)]\}.$$

Поэтому равенство (36) принимает вид

$$(\widehat{M})_{AA'}=-\frac{\partial}{\partial A_\alpha}\int\delta(A-B(z))\,v_\alpha(z,\ \tau_{\text{c}})\,\rho_{\text{p}}(z)\,\delta(A'-B(z))\,dz\times$$
$$\times w_{\text{p}}^{-1}(A')+\frac{\partial^2}{\partial A_\alpha\,\partial A_\beta}\int\delta(A'-B(z))\,\rho_{\text{p}}(z)\,v_\alpha(z,\ \tau_{\text{c}})\times$$
$$\times\{L^{-1}(1-\exp(-\widehat{L}\tau_{\text{c}}))[\delta(A-B(z))\,v_\beta(z,\ 0)]\}\,dz\,w_{\text{p}}^{-1}(A').$$

Данным матричным элементам оператора $\widehat{M}$ соответствует форма кинетического уравнения (19)

$$\dot{w}(A)=-\frac{\partial}{\partial A_\alpha}[K_\alpha(A)\,w(A)]+\frac{\partial^2}{\partial A_\alpha\,\partial A_\beta}\left[\int D_{\alpha\beta}(A,\ A')\,w(A')\,dA'\right],\qquad(\text{Д}.37)$$

где

$$K_\alpha(A)=\int\delta(A-B(z))\,v_\alpha(z,\ \tau_{\text{c}})\,\rho_{\text{p}}(z)\,dz\,w_{\text{p}}^{-1}(A),$$

$$D_{\alpha\beta}(A,\ A')=\int\delta(A-B(z))\,v_\beta(z,\ 0)\{\widehat{L}^{-1}[\exp(\widehat{L}\tau_{\text{c}})-1]\times$$
$$\times[v_\alpha(z,\ \tau_{\text{c}})\,\rho_{\text{p}}(z)\,\delta(A'-B(z))]\}\,dz\,w_{\text{p}}^{-1}(A').$$

Здесь во втором интеграле изменен порядок следования операторов. Этот интеграл короче можно записать так:

$$D_{\alpha\beta}(A, A') = (\hat{\Pi}\hat{v}_\beta(0)\hat{L}^{-1}[\exp(\hat{L}\tau_c) - 1]\hat{v}_\alpha(\tau_c)\hat{\Pi}^-)_{AA'}.$$

Уравнение (37) имеет вид обобщенного уравнения Фоккера — Планка. Оно отличается от последнего присутствием интеграла по A' во втором члене. Если бы $D_{\alpha\beta}(A, A')$ имело вид $D'_{\alpha\beta}(A)\,\delta(A - A')$, то уравнение (37) превратилось бы в обычное уравнение Фоккера — Планка. Существенно, что процедуру применения формулы (35) можно продолжать сколько угодно раз и получать уравнение с любым числом производных по A.

5. Коэффициенты кинетического уравнения $K_{\alpha_1\ldots\alpha_j}(A)$. Чтобы получить кинетическое уравнение в форме (3.17), следует вместо (35) использовать несколько другую форму. Обозначим

$$\varphi_\tau(z) = \exp(-\hat{L}\tau)\,\delta(A - B(z)). \tag{Д.38}$$

Это равенство можно записать в виде

$$\varphi_\tau(z) = \delta(A - B(z)) - [1 - \exp(-L\tau)]\,\delta(A - B(z)) =$$
$$= \delta(A - B(z)) - \int_0^\tau L\exp(-L\tau)\,\delta(A - B(z))\,d\sigma.$$

В правую часть можно подставить равенство (34), где вместо τ взято σ, и получить

$$\varphi_\tau(z) = \delta(A - B(z)) - \frac{\partial}{\partial A_\alpha}\int_0^\tau v_\alpha(z, \sigma)\,\varphi_\sigma(z)\,d\sigma. \tag{Д.39}$$

Подставляя под знак интеграла аналогичное равенство, будем иметь

$$\varphi_\tau(z) = \delta(A - B(z)) - \frac{\partial}{\partial A_\alpha}\int_0^\tau d\sigma\, v_\alpha(z, \sigma)\,\delta(A - B(z)) +$$
$$+ \frac{\partial^2}{\partial A_\alpha\,\partial A_\beta}\int_0^\tau d\sigma\int_0^\sigma d\pi\, v_\alpha(z, \sigma)\, v_\beta(z, \pi)\,\varphi_\pi(z).$$

Многократное применение формулы (39) дает

$$\varphi_\tau(z) = \sum_{j=0}^{n-1}(-1)^j\frac{\partial^j}{\partial A_{\alpha_1}\ldots\partial A_{\alpha_j}}\int_0^\tau d\sigma_1 v_{\alpha_1}(z, \sigma_1)\int_0^{\sigma_1} d\sigma_2 v_{\alpha_2}(z, \sigma_2)\times\ldots$$
$$\ldots\times\int_0^{\sigma_{j-1}} d\sigma_j v_{\alpha_j}(z, \sigma_j)\,\delta(A - B(z)) +$$

$$+(-1)^n \frac{\partial^n}{\partial A_{\alpha_1}\dots\partial A_{\alpha_n}} \int_0^{\tau} d\sigma_1 v_{\alpha_1}(z, \sigma_1) \int_0^{\sigma_1} d\sigma_2 v_{\alpha_2}(z, \sigma_2) \times \dots$$

$$\dots \times \int_0^{\sigma_{n-1}} d\sigma_n v_{\alpha_n}(z, \sigma_n)\, \varphi_{\sigma_n}(z). \qquad (\text{Д}.40)$$

Сначала равенство (31) при помощи (34) и обозначения (38) преобразуем в равенство

$$(\widehat{M})_{AA'} = -\frac{\partial}{\partial A_\alpha} \int \delta(A' - B(z))\, \rho_{\text{p}}(z)\, v_\alpha(z, \tau_{\text{c}})\, \varphi_{\tau_{\text{c}}}(z)\, dz\, w_{\text{p}}^{-1}(A').$$

Затем применим формулу (40). Это даст выражение

$$(\widehat{M})_{AA'} = \sum_{m=1}^{n} \frac{(-1)^m}{m\,!} \frac{\partial^m}{\partial A_{\alpha_1}\dots\partial A_{\alpha_m}} [K_{\alpha_1\dots\alpha_m}(A)\, \delta(A - A')] +$$

$$+ (-1)^{n+1} \frac{\partial^{n+1}}{\partial A_{\alpha_1}\dots\partial A_{\alpha_{n+1}}} D_{\alpha_1\dots\alpha_{n+1}}(A, A'), \qquad (\text{Д}.41)$$

где

$$K_{\alpha_1\dots\alpha_m}(A) =$$

$$= P_{\alpha_1\dots\alpha_m} \int dz\, v_{\alpha_1}(z, \tau_{\text{c}}) \int_0^{\tau_{\text{c}}} d\sigma_1\, v_{\alpha_2}(z, \sigma_1) \int_0^{\sigma_1} d\sigma_2\, v_{\alpha_3}(z, \sigma_2) \times \dots$$

$$\dots \times \int_0^{\sigma_{m-2}} d\sigma_{m-1}\, v_{\alpha_m}(z, \sigma_{m-1})\, \rho_{\text{p}}(z)\, \delta(A - B(z))\, w_{\text{p}}^{-1}(A), \qquad (\text{Д}.42)$$

$$D_{\alpha_1\dots\alpha_{n+1}} =$$

$$= \int dz\, \delta(A' - B(z))\, v_{\alpha_1}(z, \tau_0) \int_0^{\tau_{\text{c}}} d\sigma_1\, v_{\alpha_2}(z, \sigma_1) \int_0^{\sigma_1} d\sigma_2\, v_{\alpha_3}(z, \sigma_2) \times \dots$$

$$\dots \times \int_0^{\sigma_{n-1}} d\sigma_n\, v_{\alpha_{n+1}}(z, \sigma_n)\, [\exp(-\widehat{L}\sigma_n)\, \delta(A - B(z))]\, \rho_{\text{p}}(z)\, w_{\text{p}}^{-1}(A').$$

В (42) $P_{\alpha_1 \dots, \alpha_m}$ обозначает содержащую $m!$ членов симметризующую сумму по индексам $\alpha_1, \dots, \alpha_m$. Имеющийся в (42) интеграл по z типа

$$\int \cdots \rho_{\text{p}}(z)\, \delta(A - B(z))\, dz / w_{\text{p}}(z) =$$

$$= \int \cdots \rho_{\text{p}}(z)\, \delta(A - B(z))\, dz \Big/ \int \rho_{\text{p}}(z)\, \delta(A - B(z))\, dz$$

есть не что иное, как условное равновесное среднее $\langle \ldots \mid A \rangle_0 = \langle \ldots \rangle_A$. Поэтому (42) можно записать в виде

$$K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(A) = \\ = P_{\alpha_1 \ldots \alpha_m} \int_{0<\sigma_{m-1}<\cdots<\sigma_1<\tau_c} \cdots \int \left\langle v_{\alpha_1}(z,\ \tau_c)\, v_{\alpha_2}(z,\ \sigma_1) \times \cdots \right. \\ \left. \cdots \times v_{\alpha_m}(z,\ \sigma_{m-1}) \right\rangle_A d\sigma_1 \cdots d\sigma_{m-1}. \qquad (Д.43)$$

Благодаря наличию в (43) симметризующей суммы область интегрирования можно упростить:

$$K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(A) = \\ = P_{(\alpha_1 \ldots \alpha_m)} \int_0^{\tau_c} \cdots \int_0^{\tau_c} \left\langle v_{\alpha_1}(z,\ \tau_c)\, v_{\alpha_2}(z,\ \sigma_1) \times \cdots \right. \\ \left. \cdots \times v_{\alpha_m}(z,\ \sigma_{m-1}) \right\rangle_A d\sigma_1 \cdots d\sigma_{m-1} = \\ = P_{(\alpha_1 \ldots \alpha_m)} \left\langle v_{\alpha_1}(z,\ \tau_c)\, \Delta B_{\alpha_2}(z) \cdots \Delta B_{\alpha_m}(z) \right\rangle_A, \qquad (Д.44)$$

где

$$\Delta B_\alpha(z) = \int_0^{\tau_c} v_\alpha(z,\ \sigma)\, d\sigma = \\ = \exp(-\widehat{L}\tau_c)\, B_\alpha(z) - B_\alpha(z) = B_\alpha(\exp(-\widehat{L}\tau_c)\, z) - B_\alpha(z),$$

$P_{(\alpha_1 \ldots \alpha_m)}$ — содержащая m членов сумма по циклическим перестановкам указанных индексов. Нетрудно понять, что равенство (44) можно представить в виде производной

$$K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(A) = \frac{d}{d\tau_c} \left\langle \Delta B_{\alpha_1}(z) \cdots \Delta B_{\alpha_m}(z) \right\rangle_A. \qquad (Д.45)$$

Устремляя в (41) число n к бесконечности, получим оператор, которому соответствует кинетическое уравнение вида

$$\dot{w} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m\,!} (-1)^m \frac{\partial^m}{\partial A_{\alpha_1} \ldots \partial A_{\alpha_m}} [K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(A)\, w],$$

обычного в марковской теории.

Если в качестве оператора $\widehat{M}$ взять (20), то можно провести аналогичные выкладки. При этом вместо (44) получим

$$K_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}(A) = \\ = \tau_c^{-1} P_{\alpha_1 \ldots \alpha_m} \int_{0<\sigma_m<\cdots<\sigma_1<\sigma_c} \cdots \int \left\langle v_{\alpha_1}(z,\ \sigma_1)\, v_{\alpha_2}(z,\ \sigma_2) \cdots v_{\alpha_m}(z,\ \sigma_m) \right\rangle_A \times \\ \times d\sigma_1 \ldots d\sigma_m = \tau_c^{-1} \left\langle \Delta B_{\alpha_1} \cdots \Delta B_{\alpha_m} \right\rangle_A. \qquad (Д.46)$$

Легко понять, что выражения в (45) и (46) приближенно равны, если условное среднее

$$\left\langle v_{\alpha_1}(z,\ \sigma_1) \cdots v_{\alpha_m}(z,\ \sigma_m) \right\rangle_A$$

имеет малое время корреляции $\tau_к \ll \tau_c$ и обладает приближенным свойством стационарности, т. е. приближенно инвариантно при сдвигах $\sigma_1 \to \sigma_1 + a, \ldots, \sigma_m \to \sigma_m + a$ на величину $a \sim \tau_c$. Указанные свойства объясняются тем, что время корреляции $\tau_к$ имеет порядок τ_0, а нестационарность, возникающая благодаря условию $B(\dot z) = A$, не успевает проявиться при временах порядка $\sigma_i \sim \tau_c$. Время проявления нестационарности имеет порядок τ_p.

Приведенная выше формула

$$K_{\alpha_1\ldots\alpha_m}(A) = \tau_c^{-1}\left\langle \Delta B_{\alpha_1}\cdots\Delta B_{\alpha_m}\right\rangle_A$$

вполне естественна: она для марковскоподобных процессов является аналогом формулы (3.18) теории точных марковских процессов.

6. Уравнение Цванцига. Если процесс $B(z(t))$ не является марковскоподобным, уравнение (19) для него несправедливо. В этом случае имеет место более сложное уравнение, к выводу которого мы переходим.

Пусть $\rho(z, t_0)$ — некоторое начальное распределение в фазовом пространстве. Поменяем его на распределение $\rho_0(z) = \hat P\rho(z, t_0)$, получаемое при помощи оператора проектирования $\hat P = \hat\Pi^- \hat\Pi$. В дальнейшем проектирование не будет производиться. Взяв $\rho_0(z)$ в качестве начального распределения, при помощи уравнения Лиувилля можно получить распределения для последующих моментов времени. Их можно записать так:

$$\rho(z, t) = \exp[\hat L(t - t_0)]\rho_0(z). \tag{Д.47}$$

Данным распределениям в фазовом пространстве соответствуют распределения внутренних термодинамических параметров

$$w_t = \hat\Pi\rho(z, t) = \hat\Pi\exp[\hat L(t - t_0)]\rho_0. \tag{Д.48}$$

Введем обозначение $\rho_1 = \hat\Pi^- w_t$. Подставляя в правую часть формулу (48), получаем

$$\rho_1 = \hat P\exp[\hat L(t - t_0)]\rho_0. \tag{Д.49}$$

Дифференцируя (48) по времени, находим

$$\dot w_t = \hat\Pi\hat L\exp[\hat L(t - t_0)]\rho_0 = \hat\Pi\hat L(\rho_1 + \rho_2), \tag{Д.50}$$

где обозначено

$$\rho_2 = \rho - \rho_1 = (1 - \hat P)\exp[\hat L(t - t_0)]\rho_0 \tag{Д.51}$$

(использованы (47), (49)).

Если продифференцировать (51) по времени, то получим

$$\dot\rho_2 = (1 - \hat P)\hat L\exp[\hat L(t - t_0)]\rho_0 = (1 - \hat P)\hat L(\rho_1 + \rho_2).$$

Запишем это уравнение в виде

$$\dot\rho_2 - (1 - \hat P)L\rho_2 = (1 - \hat P)L\rho_1 \tag{Д.52}$$

и будем его трактовать как уравнение относительно неизвестной функции $\rho_2(t)$ при известной $\rho_1(t)$. Интегрируя уравнение (52) при начальном условии

$$[\rho_2]_{t=t_0} = (1-\hat P)\rho_0 = 0,$$

будем иметь

$$\rho_2(z,\ t) = \int\limits_{t_0}^{t} \exp[(1-\hat P)\hat L(t-t')](1-\hat P)\hat L\rho_1(z,\ t')\,dt'. \qquad (Д.53)$$

Подставляя (53) в (50), находим

$$\dot w = \hat\Pi\hat L\left[\rho_1 + \int\limits_{t_0}^{t} \exp[(1-\hat P)\hat L(t-t')](1-\hat P)\hat L\rho_1(z,\ t')\,dt'\right]. \qquad (Д.54)$$

Если подставить сюда равенство $\rho_1 = \hat\Pi^- w_t$, которое служило определением ρ_1, получим окончательно

$$\dot w_t = \hat\Pi\hat L\hat\Pi^- w_t + \hat\Pi\hat L\int\limits_{t_0}^{t} dt' \exp[(1-\hat P)\hat L(t-t')](1-\hat P)\hat L\Pi^- w_{t'}. \qquad (Д.55)$$

Это и есть искомое уравнение для плотности распределения произвольного процесса. Видим, что в отличие от (19) в него дополнительно входит интеграл по времени. Впервые это уравнение получил Цванциг [78].

Если входящие в (55) операторы Π, Π^- записать при помощи (4) и (12), то будем иметь

$$\dot w_t(A) = \int\int \delta(A-B(z))\hat L\rho_{\text{p}}(z)\,\delta(A'-B(z))\,dz\cdot w_{\text{p}}^{-1}(A')\,w_{t'}(A')\,dA' +$$
$$+\int\limits_{t_0}^{t} dt' \int\int \delta(A-B(z))\hat L(1-\hat P)\exp[(1-\hat P)\hat L(t-t')]\times$$
$$\times\rho_{\text{p}}(z)(1-\hat P)\hat L\delta(A'-B(z))\,dz\,w_{\text{p}}^{-1}(A')\,w_{t'}(A')\,dA'. \qquad (Д.56)$$

Здесь перед экспонентой дополнительно поставлен оператор $1-\hat P$. Это можно сделать, поскольку он, как и $\hat P$, является идемпотентным: $(1-P)^2 = 1-P$. Принимая во внимание вид оператора Лиувилля (6), нетрудно проверить, что справедливо равенство

$$\hat L\delta(A-B(z)) = -\frac{\partial}{\partial A_\alpha}[\delta(A-B(z))(\hat L B_\alpha(z))]. \qquad (Д.57)$$

Благодаря ему входящую в (56) комбинацию можно записать так:

$$(1-\hat P)\hat L\delta(A-B(z)) = -\frac{\partial}{\partial A_\alpha}X_\alpha(z,\ A), \qquad (Д.58)$$

где

$$X_\alpha(z,\ A) = (1-\hat P)[\delta(A-B(z))(\hat L B_\alpha(z))].$$

Учитывая (57), (58), приводим (56) к виду

$$\dot{w}_t(A) = -\frac{\partial}{\partial A_\alpha}[K_\alpha(A)w_t] +$$

$$+\frac{\partial}{\partial A_\alpha}\int_{t_0}^{t} dt' \int D_{\alpha\beta}(A,\ A',\ t-t')\frac{\partial}{\partial A'}\frac{w_{t'}(A')}{w_{\text{р}}(A')}\,dA', \qquad (\text{Д}.59)$$

где

$$K_\alpha(A) = -\int(\widehat{L}B(z))\,\rho_{\text{р}}(z)\,\delta(A - B(z))\,dz\,w_{\text{р}}^{-1}(A) \equiv \langle v(z,\ 0)\rangle_A,$$

$$D_{\alpha\beta}(A,\ A',\ t-t') =$$

$$= \int X_\alpha(z, A)\exp\left[(1-\widehat{P})\,\widehat{L}(t-t')\right]\rho_{\text{р}}(z)\,X_\beta(z,\ A')\,dz.$$

Заметим, что к подобной форме обобщенного уравнения Фоккера—Планка, но без интеграла по t' можно привести и марковское уравнение (19).

Из вывода уравнения Цванцига (59) видно, что оно является точным и справедливо для любых систем. В реальных случаях, однако, функции $D_{\alpha\beta}(A,\ A',\ t - t')$ заметно отличны от нуля только при $t - t'$ порядка характерных времен $\tau_{\text{хар}}$ большой системы. При $t - t' \gg \tau_{\text{хар}}$ эти функции исчезают, поэтому точное значение t_0 в (55), (59) становится несущественным, если $t - t_0 \gg \tau_{\text{хар}}$. В частности, можно положить $t_0 = -\infty$.

7. Один способ использования большого параметра при выводе марковского уравнения. Если применять уравнения (55), (59) к марковскоподобному процессу, то следует иметь в виду, что функции $D_{\alpha\beta}(A,\ A',\ t - t')$ существенно отличны от нуля лишь при $t - t' \sim \tau_0 \ll \tau_{\text{р}}$, а w_t на интервалах $t - t_0 \sim \tau_{\text{с}}$ еще не успевает измениться. Это обстоятельство позволяет получить из (55), (59) при $t - t_0 \sim \tau_{\text{с}}$ марковское уравнение, поменяв $w_{t'}$ на w_t. При этом выражение для марковского оператора примет еще один вид:

$$M = \Pi L\left[1 + \int_0^{\tau_{\text{с}}} ds\exp(QLs)\,QL\right]\Pi^- = \Pi L\exp(QL\tau_{\text{с}})\,\Pi^-$$

в дополнение к (20) и (21) $(Q = 1 - P)$.

Приведем более подробное обоснование перехода к марковскому процессу. Предположим, что параметры $B_\alpha(z)$ представляют собой динамические переменные Q_j, P_j подсистемы S, которая взаимодействует с термостатом, имеющим температуру T. Пусть полный оператор Лиувилля состоит из трех частей:

$$L = L_1 + L_2 + L_3, \qquad (\text{Д}.60)$$

где L_3 соответствует функция Гамильтона $\mathscr{H}_0(Q,\ P)$ подсистемы S, L_1 описывает эволюцию термостата при фиксированных Q, P, а L_2 описывает взаимодействие подсистемы с термостатом. Предполагаем также, что переменные Q, P являются марковскоподобными вследствие того, что операторы L_1, L_2 подходящим образом зависят от большого параметра γ. Именно, положим

$$L_1 = \gamma^2 L_1', \quad L_2 = \gamma L_2', \tag{Д.61}$$

где L_1', L_2' уже не зависят от γ. Вследствие первого равенства (61) время изменения переменных термостата имеет порядок γ^{-2}, так что $\tau_0 = a/\gamma^2$, где a не зависит от γ. Отсюда вытекает, что неравенство $\tau_{\text{p}} \gg \tau_0$ обусловлено большой величиной γ и что $\tau_{\text{c}} = (\tau_{\text{p}}\tau_0)^{1/2} = b/\gamma$ ($b = (\tau_{\text{p}}a)^{1/2}$ не зависит от γ). Обычно выполняются равенства

$$\Pi L_1' = 0, \quad L_1'\Pi^- = 0, \quad \Pi L_2'\Pi^- = 0 \tag{Д.62}$$

и, следовательно, $PL_1' = 0$, $PL_2'\Pi^- = 0$ и т. п. Подставляя (60), (61) в уравнение (55), где положено $t - t_0 = \tau_{\text{c}}$, при учете (62) будем иметь

$$\dot{w}_t = \Pi L_3 \Pi^- w_t + \Pi(\gamma L_2' + L_3) \times \\ \times \int\limits_{t-b/\gamma}^{t} dt' \exp\left[(\gamma^2 L_1' + \gamma Q L_2' + Q L_3)(t - t')\right](\gamma L_2' + Q L_3)\Pi^- w_{t'}$$

($Q = 1 - P$). Вводя новую переменную интегрирования $s = \gamma^2(t - t')$, отсюда находим

$$\dot{w}_t = \Pi L_3 \Pi^- w_t + \Pi(L_2' + \gamma^{-1} L_3) \times \\ \times \int\limits_0^{b\gamma} ds \exp\left[(L_1' + \gamma^{-1} Q L_2' + \gamma^{-2} Q L_3) s\right](L_2' + \gamma^{-1} Q L_3)\Pi^- w_{t-s/\gamma^2}. \tag{Д.63}$$

Учитывая большое значение γ (или переходя к пределу $\gamma \to \infty$), получаем марковское кинетическое уравнение

$$\dot{w}_t = \Pi L_3 \Pi^- w_t + \Pi L_2' \int\limits_0^{\infty} ds \exp(L_1' s) L_2' \Pi^- w_t. \tag{Д.64}$$

Как видим, оно явно не зависит от γ, но это не означает, что зависимость от γ полностью выпала, т. е. что его члены не зависят от γ неявно. В самом деле, в силу (11), (3) в выражении $\Pi \ldots \Pi^-$ имеется интеграл усреднения по переменным термостата z' с весом

$$\rho_{\text{p}}(z)/w_{\text{p}}(Q, P) = \rho_{\text{p}}(z' \mid Q, P). \tag{Д.65}$$

Если использовать функцию Гамильтона $\mathscr{H}_1(z') = \gamma^2 \mathscr{H}_1'(z)$, соответствующую оператору $L_1 = \gamma^2 L_1'$, то равновесное условное распределение (65) запишется в форме распределения Гиббса

$$\rho_{\text{p}}(z' \mid Q, P) = \text{const} \cdot \exp\left(-\gamma^2 \mathscr{H}_1'(z'; Q, P)/kT\right]. \tag{Д.65a}$$

Поэтому при указанном усреднении в уравнение (64) войдет явная зависимость от γ. Имеется два способа избегнуть этого. Первый способ — это сделать температуру термостата T зависящей от γ по формуле $T = \gamma^2 T'$; это значит, что температура будет бесконечно повышаться при $\gamma \to \infty$. Второй способ — это изменить формулы (61) при не зависящей от γ температуре T. В следующем пункте будет использован второй способ. При этом в уравнение (64) должен будет добавиться еще один член.

Если от L_1', L_2' вернуться к L_1, L_2, то уравнение (64) примет вид

$$\dot{w}_t = \Pi \left[L_3 + L_2 \int\limits_0^\infty d\sigma \, e^{L_1\sigma} L_2 \right] \Pi^{-} w_t$$

($\sigma = s/\gamma^2$). Метод, использованный для вывода уравнения (64), носит название адиабатического исключения. Он применим (см., например, [10]) также и в квантовом случае.

8. Пример вывода основного кинетического уравнения. а) Постановка задачи. Рассмотрим простую механическую систему с переменными Q, P, присоединенную к линейной волновой цепочке, играющей роль термостата. Пусть механическая система имеет гамильтониан $\mathscr{H}_0(Q, P)$, а полный гамильтониан пусть имеет вид

$$\mathscr{H}(z) = \mathscr{H}_0(Q, P) + \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^{N} p_j^2 + \frac{\varkappa}{2} \sum_{j=1}^{N} (q_j - q_{j-1})^2, \tag{Д.66}$$

где $q_0 = Q$.

В роли малого времени τ_0 здесь выступает $(m/\varkappa)^{1/2}$, а время релаксации подсистемы S можно оценить так:

$$\tau_\text{р} \sim \left(\frac{\partial^2 \mathscr{H}_0}{\partial Q^2} \frac{\partial^2 \mathscr{H}_0}{\partial P^2} \right)^{-1/2}.$$

Следовательно, процесс $Q(t)$, $P(t)$ будет марковскоподобным при выполнении неравенства

$$(m/\varkappa)^{1/2} \ll \tau_\text{р}. \tag{Д.67}$$

Это условие будет все более уверенно выполняться в процессе предельного перехода волновой цепочки в непрерывную волновую систему, имеющую функцию Лагранжа

$$L_1 = {}^1/_2 \int \{\rho [\dot{q}(x)]^2 - \varkappa_0 [\partial q(x)/\partial x]^2\} \, dx.$$

Если соседние звенья цепочки расположены на расстоянии Δx друг от друга, то при указанном предельном переходе следует полагать

$$m = \rho \, \Delta x, \quad \varkappa = \varkappa_0/\Delta x.$$

Тогда $\tau_0 \equiv (m/\varkappa)^{1/2} = (\rho/\varkappa_0)^{1/2} \Delta x$, и условие (67) будет обеспечиваться малой величиной Δx. Большой параметр γ, используемый в предыдущем пункте, целесообразно ввести так: $\Delta x = \gamma^{-2}$; при этом будем иметь

$$m = \rho/\gamma^2, \quad \varkappa = \gamma^2 \varkappa_0. \tag{Д.68}$$

Гамильтониану (66) соответствует оператор Лиувилля

$$L = L_1 + L_2 + L_3,$$

где

$$L_3 = \frac{\partial \mathscr{H}_0}{\partial Q} \frac{\partial}{\partial P} - \frac{\partial \mathscr{H}_0}{\partial P} \frac{\partial}{\partial Q}, \quad L_2 = -\varkappa (q_1 - Q) \frac{\partial}{\partial P}, \tag{Д.69}$$

$$L_1 = -\sum_{j=1}^{N} \frac{p_j}{m} \frac{\partial}{\partial q_j} - \\ -\varkappa \left[\sum_{j=1}^{N-1} (q_{j+1} - 2q_j + q_{j-1}) \frac{\partial}{\partial p_j} + (q_{N-1} - q_N) \frac{\partial}{\partial p_N} \right].$$

Вследствие (68) в данном случае имеют место равенства $L_1 = \gamma^2 L_1'$, $L_2 = \gamma^2 L_2'$ вместо (61). Именно благодаря этому различию из окончательного уравнения выпадет γ при не зависящей от γ температуре термостата T.

Равновесное распределение $\rho_\text{p}(z)$ определяется формулой Гиббса $\rho_\text{p} = \text{const} \cdot \exp(-\mathscr{H}/kT)$, куда следует подставить (66). Легко видеть, что согласно этому распределению случайные величины $p_1, \ldots, p_N$, $\xi_1 = q_1 - Q$, $\xi_2 = q_2 - q_1, \ldots, \xi_N = q_N - q_{N-1}$ распределены статистически независимо друг от друга и от пары (Q, P). Следовательно, интегрируя по этим переменным, легко найти распределение

$$w_\text{p}(Q, P) = \text{const} \cdot \exp[-\mathscr{H}_0(Q, P)/kT]. \tag{Д.70}$$

Далее найдем равновесное условное распределение (65а):

$$\rho_\text{p}(q, p \mid Q, P) = \text{const} \cdot \exp[-\mathscr{H}_1(q, p; Q)], \tag{Д.71}$$

где

$$\mathscr{H}_1(q, p; Q) = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^{N} p_j^2 + \frac{\varkappa}{2}(q_1 - Q)^2 + \frac{\varkappa}{2} \sum_{j=2}^{N} (q_j - q_{j-1})^2, \tag{Д.72}$$

$q = (q_1, \ldots, q_N)$, $p = (p_1, \ldots, p_N)$. Последний гамильтониан описывает волновую цепочку с закрепленным концом, имеющим фиксированную координату Q. Учитывая, что величины $\xi_j = q_j - q_{j-1}$ в соответствии с (71) распределены независимо и имеют нулевое среднее значение, легко получить, что

$$\langle q_j \rangle_Q = Q, \qquad j = 1, \ldots, N. \tag{Д.73}$$

Здесь $\langle \ldots \rangle_Q$ обозначает среднее с условным распределением (71).

Формулы (3), (11), определяющие Π, Π^-, в данном случае принимают вид

$$\hat{\Pi}\rho = \int \rho(Q, P, q, p)\, dq\, dp,$$

$$\Pi^- w = \rho_\text{p}(q, p \mid Q)\, w(Q, P).$$

С их помощью легко убедиться, что в случае операторов (69) выполняются условия (62), причем третье из них справедливо в силу (73). Таким образом, рассматриваемый пример во многом аналогичен случаю, рассмотренному в предыдущем пункте. Разница лишь в том, что вместо $L_2 = \gamma L'_2$ теперь имеем $L_2 = \gamma^2 L'_2$. Эта разница, однако, существенна, так как в экспоненте под знаком интеграла в (63) будет стоять сумма $L'_1 + QL'_2 + \gamma^{-2}QL_3$, которую уже нельзя поменять на L'_1. В связи с этим для вывода кинетического уравнения нужно будет применить другой метод, а именно можно использовать формулы (42) или (46). Предварительно, однако, получим ряд вспомогательных результатов.

б) Динамические уравнения и статистические свойства волны в цепочке. Гамильтониану (69) соответствуют уравнения Гамильтона

$$\dot{Q} = \partial\mathscr{H}_0/\partial P, \quad \dot{P} = -\partial\mathscr{H}_0/\partial Q + \varkappa(q_1 - Q), \tag{Д.74}$$

$$\left.\begin{aligned} \dot{q}_j &= p_j/m, \quad j = 1, \ldots, N, \\ \dot{p}_j &= \varkappa(q_{j+1} - 2q_j + q_{j-1}), \quad j = 1, \ldots, N-1, \\ \dot{p}_N &= \varkappa(q_{N-1} - q_N). \end{aligned}\right\} \tag{Д.75}$$

Уравнения (75) дают

$$\tau_0^2 \ddot{q}_j = q_{j+1} - 2q_j + q_{j-1}. \tag{Д.76}$$

Если решение последнего уравнения искать в виде $q_j = C\exp(\pm i\omega t \pm i\lambda j)$, то из (76) получим дисперсионное уравнение

$$\tau_0^2\omega^2 = 2(1 - \cos\lambda) = 4\sin^2(\lambda/2).$$

Будем предполагать, что $\omega \geqslant 0$, $\lambda \geqslant 0$, тогда последнее уравнение можно поменять на следующее:

$$\tau_0\omega = 2\sin(\lambda/2). \tag{Д.77}$$

Будем сначала считать цепочку бесконечной в обе стороны. От переменных q_j унитарным преобразованием можно совершить переход к комплексным переменным

$$\tilde{q}(\lambda) = (2\pi)^{-1/2}\sum_{j=-\infty}^{\infty}\exp(-i\lambda j)\,q_j, \quad -\pi < \lambda \leqslant \pi.$$

Обратный переход имеет вид

$$q_j = (2\pi)^{-1/2}\int_{-\pi}^{\pi} d\lambda\exp(i\lambda j)\,\tilde{q}(\lambda) = (2\pi)^{-1/2}\int_{0}^{\pi} d\lambda\exp(i\lambda j)\,\tilde{q}(\lambda) + \text{к.с.} \tag{Д.78}$$

Здесь использовано, что $\tilde{q}(-\lambda)=\tilde{q}(\lambda)$ в силу действительности величин q_j. Условие унитарности преобразования выражается любым из равенств

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} d\lambda \exp[i\lambda(j-l)]=\delta_{jl},$$

$$\frac{1}{2\pi}\sum_{j=-\infty}^{\infty} \exp[-ij(\lambda-\lambda')]=\delta(\lambda-\lambda'). \qquad \text{(Д.79)}$$

Учитывая (78) и принимая во внимание указанный экспоненциальный вид решения уравнений (76), записываем q_j как функции от времени:

$$q_j(t)=(2\pi)^{-1/2}\int_0^{\pi} d\lambda\, e^{i\lambda j}[r_-(\lambda)e^{i\omega t}+r_+(\lambda)e^{-i\omega t}]+\text{к.с.}, \qquad \text{(Д.80)}$$

где ω, λ связаны соотношением (77), к. с. обозначает комплексно-сопряженное выражение. Если (78) относится ко времени $t=0$, то, очевидно, $r_-(\lambda)+r_+(\lambda)=\tilde{q}(\lambda)$. Разложение $\tilde{q}(\lambda)$ на r_+ и r_- задается функцией $\tilde{p}(\lambda)$ при $t=0$.

Через r_+, r_- можно выразить функцию Гамильтона

$$\mathscr{H}_1={}^1/_2\sum[m^{-1}p_j^2+\varkappa(q_{j+1}-q_j)^2]. \qquad \text{(Д.81)}$$

Для этого нужно использовать вытекающие из (80) равенства

$$\begin{aligned} p_j(t)&=m\dot{q}_j(t)=\\ &=m(2\pi)^{-1/2}\int_0^{\pi} d\lambda i\omega e^{i\lambda j}[r_-(\lambda)e^{i\omega t}-r_+(\lambda)e^{-i\omega t}]+\text{к.с.},\\ q_{j+1}-q_j&=\\ &=(2\pi)^{-1/2}\int_0^{\pi} d\lambda(e^{i\lambda}-1)e^{i\lambda j}[r_-(\lambda)e^{i\omega t}+r_+(\lambda)e^{-i\omega t}]+\text{к.с.} \end{aligned} \qquad \text{(Д.82)}$$

Возводя последние выражения в квадрат, подставляя в (81) и производя суммирование по j, после применения второго равенства (79) и формулы (77) получим

$$\mathscr{H}_1=2m\int_0^{\pi} d\lambda\,\omega^2(|r_-(\lambda)|^2+|r_+(\lambda)|^2).$$

Запишем теперь распределение Гиббса с этим гамильтонианом:

$$\begin{aligned} &w[r_-(\lambda),\ r_+(\lambda)]=\\ &=\text{const}\cdot\exp\left[-\frac{2m}{kT}\int_0^{\pi} d\lambda\,\omega^2(|r_-(\lambda)|^2+|r_+(\lambda)|^2)\right]\cdot \end{aligned}$$

Это распределение гауссово. Применяя обычные формулы, нетрудно найти корреляторы функций $y_l(\lambda)$, определяемых равенствами

$r_-(\lambda) = y_1(\lambda) + iy_2(\lambda)$, $r_+ = y_3 + iy_4$. Корреляторы оказываются такими:

$$\langle y_l(\lambda),\ y_m(\lambda')\rangle = kT(4m\omega_\lambda^2)^{-1}\delta_{lm}\delta(\lambda-\lambda'),\quad 0<\lambda,\ \lambda' \leqslant \pi. \qquad (Д.83)$$

Это равенство вместе с равенством $\langle y_l(\lambda)\rangle = 0$ полностью определяет статистику волн, идущих в бесконечной цепочке.

в) Учет отражения от конца. Чтобы избавиться от необходимости рассматривать отражения волн от дальнего конца, совершим предельный переход $N\to\infty$. Этот переход имеет принципиальное значение, так как только благодаря ему в системе устанавливается полная необратимость и спектр собственных частот, соответствующих гамильтониану (72), становится непрерывным.

Остается рассмотреть влияние ближнего конца $j = 0$. При $N = \infty$ все уравнения (76) будут выполняться, если формула (80) справедлива для всех q_0, q_1, ..., т. е. в том числе и для $q_0 = Q$. Выпишем соответствующее равенство:

$$Q(t) = u_-(t) + u_+(t), \qquad (Д.84)$$

где обозначено

$$u_\pm(t) = (2\pi)^{-1/2}\int\limits_0^\pi d\lambda \exp(\mp i\omega t)\,r_\pm(\lambda) + \text{к. с.} \qquad (Д.85)$$

Ввиду того, что функция $Q(t)$ определяется уравнениями (74), равенство (84) служит определением не функции $Q(t)$, а функции $u_+ = Q - u_-$, т. е. отходящей волны.

Рассмотрим теперь силу $f(t) = \varkappa(q_1 - Q)$, входящую во второе уравнение (74). Полагая во втором равенстве (82) $j = 0$, получаем

$$f \equiv \varkappa(q_1 - Q) =$$
$$= \varkappa(2\pi)^{-1/2}\int\limits_0^\pi d\lambda\,(e^{i\lambda} - 1)\,[e^{i\omega t}r_-(\lambda) + e^{-i\omega t}r_+(\lambda)] + \text{к. с.} \qquad (Д.86)$$

Соотношение (77) позволяет тождество

$$e^{i\lambda} - 1 = \left(\cos\frac{\lambda}{2} + i\sin\frac{\lambda}{2}\right)2i\sin\frac{\lambda}{2}$$

преобразовать к виду

$$\exp(i\lambda) - 1 = F(i\omega)\cdot i\omega\tau_0, \qquad (Д.87)$$

где

$$F(x) = [1 + ({}^1/{}_2\tau_0 x)^2]^{1/2} + {}^1/{}_2\tau_0 x. \qquad (Д.88)$$

Подставляя выражение (87) в (86), нетрудно понять, что в нем можно поменять $i\omega$ на $\partial/\partial t$ (член с r_-) и на $-\partial/\partial t$ (член с r_+). Затем соответствующие операторы можно вывести за знак интеграла и при учете (85) получить

$$f(t) = (\varkappa m)^{1/2}\frac{\partial}{\partial t}\left[F\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)u_-(t) - F\left(-\frac{\partial}{\partial t}\right)u_+(t)\right].$$

Принимая во внимание (84), отсюда можно исключить $u_+(t)$:

$$f(t) = -(\varkappa m)^{1/2} \frac{\partial}{\partial t} F\left(-\frac{\partial}{\partial t}\right) Q(t) + \eta(t), \tag{Д.89}$$

где

$$\eta(t) = (\varkappa m)^{1/2} \frac{\partial}{\partial t}\left[F\left(\frac{\partial}{\partial t}\right) + F\left(-\frac{\partial}{\partial t}\right)\right] u_- =$$

$$= 2(\varkappa m)^{1/2}(2\pi)^{-1/2} \int_0^\pi d\lambda\,(i\omega)\left(1 - {}^1/_4\,\tau_0^2\omega^2\right)^{1/2} e^{i\omega t} r_-(\lambda) + \text{к.с.} \tag{Д.90}$$

(в последнем равенстве использовано (88) и (85)). Входящую в (89) функцию (88) удобно разложить в ряд Тейлора, что дает

$$f(t) = -(\varkappa m)^{1/2}[\dot{Q}(t) - {}^1/_2\tau_0\ddot{Q}(t) + {}^1/_8\tau_0^2\dddot{Q}(t) + \cdots] + \eta(t). \tag{Д.91}$$

Случайная функция $\eta(t)$, представляющая собой силу воздействия приближающейся волны, является статистически независимой от $Q(\cdot)$, имеет нулевое среднее значение и коррелятор

$$\langle \eta(t+\tau)\,\eta(t)\rangle = kT\varkappa\pi^{-1} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i\omega\tau}(1 - {}^1/_4\tau_0^2\omega^2)\,d\lambda. \tag{Д.92}$$

Он найден при помощи (90) и формул

$$m\omega_\lambda^2 \langle r_-(\lambda)\, r_-^*(\lambda')\rangle = {}^1/_2 kT\delta(\lambda - \lambda'),$$
$$\langle r_-(\lambda)\, r_-(\lambda')\rangle = 0, \quad \langle r_-^*(\lambda)\, r_-^*(\lambda')\rangle = 0,$$

вытекающих из (83). Изменяя в (92) при помощи (77) переменную интегрирования, находим

$$\langle \eta(t+\tau)\,\eta(t)\rangle =$$

$$= kT(\varkappa m)^{1/2} \frac{1}{\pi} \int_{-2/\tau_0}^{2/\tau_0} e^{i\omega t}(1 - {}^1/_2\,\tau_0^2\omega^2)^{1/2}\, d\omega. \tag{Д.93}$$

Отсюда видно, что время корреляции процесса $\eta(t)$ равно τ_0. Интегрирование в (93) можно выполнить (при этом $\langle \eta(t+\tau)\,\eta(t)\rangle$ выразится через $J_0(2\tau/\tau_0)$ и $J_2(2\tau/\tau_0)$), но нам нет надобности этого делать.

г) Коэффициенты кинетического уравнения. Полученные формулы (89), (93) справедливы при любых τ_0. В случае $\tau_0 \ll \tau_p$ при помощи них нетрудно получить коэффициенты $K_\alpha(A)$, $K_{\alpha\beta}(A)$ (напомним, что $A_1 = Q$, $A_2 = P$). Формула (42) при $m = 1$ дает

$$K_\alpha(Q_0, P_0) = \int v_\alpha(Q_0, P_0, q_0, p_0;\ \tau_c)\,\rho_p(q_0, p_0 \mid Q_0)\, dq_0\, dp_0. \tag{Д.94}$$

Здесь динамические переменные для удобства отмечены нуликами. Под знаком интеграла стоят функции $v_\alpha(z_0;\ \tau) = -L \exp(-L\tau)\, A_\alpha^0$, которые удобно записать так:

$$v_1(z_0;\ t - t_0) = dQ(t)/dt, \quad v_2(z_0;\ t - t_0) = dP(t)/dt, \tag{Д.95}$$

где

$$Q\ (t) = \exp\ [-L\ (t - t_0)\ ]\ Q_0, \quad P\ (t) = \exp\ [-L\ (t - t_0)\ ]P_0 \tag{Д.96}$$

при $t \geqslant t_0$. Здесь t_0 играет роль начального момента времени, а переменные с нуликом — роль начальных значений. Присутствие экспоненты $\exp\ [-L\ (t - t_0)\ ]$ в (96) говорит о том, что эволюция происходит с учетом всех уравнений (74), (75). Учитывая в (95) уравнения (74) и производя подстановку в (94), находим

$$\begin{aligned} K_1(Q_0,\ P_0) &= \int \frac{\partial\mathscr{H}_0}{\partial P}\,(Q\,(t_c),\ P\,(t_c))\,\rho_{\text{р}}\,(q_0,\ p_0\,|\,Q_0)\,dq_0\,dp_0, \\ K_2(Q_0,\ P_0) &= \int \left[-\frac{\partial\mathscr{H}_0}{\partial Q}\,(Q\,(t_c),\ P\,(t_c)) + f\,(t_c)\right]\rho_{\text{р}}\,(q_0,\ p_0\,|\,Q_0)\,dq_0\,dp_0, \end{aligned} \tag{Д.97}$$

где $t_c = t_0 + \tau_c$. Предполагается, что усредняемые функции выражены через начальные значения Q_0, P_0, q_0, p_0. Скажем несколько слов о начальных значениях q_0, p_0. Тот факт, что усреднения по ним ведутся с распределением (71), говорит о том, что значения q_0, p_0 образовались в результате эволюции при $t < t_0$ с гамильтонианом (72), т. е. по уравнениям (75) при постоянном $Q\ (t) = Q_0$ при $t < t_0$. Таким образом, в (84) и в (89) нужно полагать

$$Q\,(t) = \begin{cases} \exp\,[-L\,(t - t_0)]\,Q_0 & \text{при } t \geqslant t_0, \\ Q_0 & \text{при } t < t_0, \end{cases}$$

и это, строго говоря, нужно учитывать в (97). Однако свойства функции (88) таковы, что влияние на (89) значений $Q\ (t) = Q_0$ при $t < t_0$ заметно лишь при $t - t_0 \sim \tau_0$. Поэтому при $t - t_0 \sim \tau_c$ поведение функции $Q\ (t)$ в области $t < t_0$ не сказывается.

Вследствие неравенства $\tau_c \ll \tau_{\text{р}}$ значения $Q\ (t_c)$, $P\ (t_c)$ пренебрежимо мало отличаются от значений $Q\ (t_0)$, $P\ (t_0)$ соответственно. Следовательно, после подстановки (91) в (97) будем иметь

$$\begin{aligned} K_1(Q_0,\ P_0) &= \frac{\partial\mathscr{H}_0}{\partial P}\,(Q_0,\ P_0), \\ K_2(Q_0,\ P_0) &= -\frac{\partial\mathscr{H}_0}{\partial Q}\,(Q_0,\ P_0) - (\varkappa m)^{1/2}\,\frac{\partial\mathscr{H}_0}{\partial P}\,(Q_0,\ P_0). \end{aligned} \tag{Д.98}$$

Здесь опущены имеющиеся в (91) пренебрежимо малые члены $-{}^1/_2\tau_0\ddot{Q}$, ${}^1/_8\tau_0^2\dddot{Q}$, ..., которые имеют порядок $(\tau_0/\tau_{\text{р}})\ \dot{Q}$, $(\tau_0/\tau_{\text{р}})^2\ \dot{Q}$. Член $\dot{Q}\ (t)$ в (91) предварительно был представлен как $\partial\mathscr{H}_0/\partial P$ (см. (74)). Член $\eta\ (t)$ при усреднении выпал.

Перейдем теперь к двухиндексным коэффициентам. Из (42) имеем

$$K_{22}\,(Q_0,\ P_0) = 2\int dq_0\,dp_0 v_2\,(z_0;\ \tau_c)\int\limits_0^{\tau_c} d\sigma\,v_2\,(z_0;\ \sigma)\,\rho_{\text{р}}\,(q_0,\ p_0\,|\,Q), \tag{Д.99}$$

где, как и раньше,

$$v_2(z_0; t-t_0) = -\frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial Q}(Q(t),\ P(t)) - (\varkappa m)^{1/2}\frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial P}(Q(t),\ P(t)) + \eta(t). \tag{Д.100}$$

При подстановке (100) в (99) можно поменять $Q(t_c)$, $P(t_c)$, а также $Q(t_0+\sigma)$, $P(t_0+\sigma)$ на Q_0 и P_0 соответственно. После усреднения члены, линейные по η, выпадут. Члены, не содержащие η, будут пропорциональны τ_c ввиду интегрирования по σ. Их можно отбросить. После этого получим

$$K_{22} = 2\int_0^{\tau_c}\langle\eta(t)\,\eta(t-\sigma)\rangle\,d\sigma = \int_{-\tau_c}^{\tau_c}\langle\eta(t+\sigma)\,\eta(t)\rangle\,d\sigma. \tag{Д.101}$$

Подставляя сюда (93), будем иметь

$$K_{22} = kT(\varkappa m)^{1/2}\,\frac{1}{\pi}\int_{-2/\tau_0}^{2/\tau_0}\frac{2\sin\omega\tau_c}{\omega}(1-{}^1/_2\tau_0^2\omega^2)^{1/2}\,d\omega.$$

Ввиду неравенства $\tau_c \gg \tau_0$ функция $\sin\omega\tau_c/(\pi\omega)$ практически играет роль дельта-функции $\delta(\omega)$ (точная дельта-функция соответствует бесконечным пределам интегрирования в (101)). После замены указанной функции дельта-функцией получим окончательно

$$K_{22} = 2kT(\varkappa m)^{1/2}. \tag{Д.102}$$

Прочие коэффициенты K_{11}, K_{12} не содержат второго момента процесса $\eta(t)$. Поэтому они имеют порядок τ_c и их можно считать равными нулю. То же самое относится и к коэффициентам с большим числом индексов.

Итак, основное кинетическое уравнение в силу (98), (102) оказывается таким:

$$\dot{w}(Q,\ P) = L_1 w + (\varkappa m)^{1/2}\frac{\partial}{\partial P}\left[\frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial P}w\right] + kT(\varkappa m)^{1/2}\frac{\partial^2 w}{\partial P^2}. \tag{Д.103}$$

Нетрудно проверить, что распределение (70), действительно, является его стационарным решением.

Отметим, что при исходном гамильтониане

$$\mathcal{H}(z) = \\ = \mathcal{H}_0(Q,\ P) + \frac{c}{2(\Delta x)^{1/2}}(Q-q_1)^2 + \frac{1}{2\rho\,\Delta x}\sum_{j=1}^{N}p_j^2 + \frac{\varkappa_0}{2\,\Delta x}\sum_{j=2}^{N}(q_j-q_{j-1})^2$$

и $T = T'/\Delta x$ для вывода кинетического уравнения можно применить метод предыдущего пункта и в пределе $\Delta x \to 0$ получить

$$\dot{w}(Q,\ P) = L_1 w + kT'(c/\varkappa_0)^2(\varkappa_0\rho)^{1/2}\,\partial^2 w/\partial P^2. \tag{Д.104}$$

Это уравнение не имеет стационарного распределения.

Примечательно, что при формальной замене $T' = T\,\Delta x$, $c = \varkappa_0(\Delta x)^{-1/2}$ последний член в (104) переходит в последний член уравнения (103). Это значит, что применение формулы (64) к рассмотренному случаю, когда $L_2 = \gamma^2 L_2'$, дает все члены уравнения (103), кроме второго. Постараемся дописать еще один член в (64), чтобы второй член в (103) не терялся. Поскольку во втором равенстве (97) важен член с $f(t_c)$, дающий диссипацию, можно положить

$$K_2(Q,\ P) = \Pi f(t_c)\,\Pi^- = \Pi\,[\exp(-\tau_c L)\, f(t_0)]\,\Pi^- = \Pi f(t_0)\exp(\tau_c L)\,\Pi^-.$$

Это значит, что в (64) следует дописать член

$$-\frac{\partial}{\partial P} K_2 w_t = \Pi L_2 \exp(\tau_c L)\,\Pi^- w_t \quad (\text{так как } L_2 = -f\partial/\partial P).$$

Переходя к $L_1' = L_1/\gamma^2$, $L_2' = L_2/\gamma^2$, будем иметь уравнение

$$\dot{w}_t = \Pi \left\{ L_3 + \gamma^2 L_2' \exp\left[\tau_c\left(\gamma^2 L_1' + \gamma^2 L_2' + L_3\right)\right] + \right.$$
$$\left. + L_2' \int\limits_0^\infty ds \exp(L_1' s)\, L_2' \right\} \Pi^-(\gamma)\, w_t. \qquad (\text{Д}.105)$$

Зависимость от γ (а также от τ_c) в пределе $\gamma \to \infty$ выпадает, поскольку Π^- зависит от γ (Π^- выражается через равновесное распределение ρ_p, в которое входит полный гамильтониан $\mathscr{H}$). Интересно, что в экспоненте во втором члене в (105) нельзя отбросить относительно малый член L_3, так как при этом производные от Q в (91) исчезнут и данный член обратится в нуль. Без сомнения уравнение (105) пригодно и во многих других случаях, когда температуру термостата нельзя считать стремящейся к бесконечности, а связь с термостатом относительно ослабевающей, как это делалось при выводе (64).

В заключение заметим, что определение марковского оператора можно улучшить, заменив (21) равенством $M \exp(M\tau_c) = \Pi L \exp(L\tau_c)\,\Pi^-$, а (20) — равенством $\exp(M\tau_c) = \Pi \exp(L\tau_c)\,\Pi^-$. Тогда зависимость M от $\tau_c \gg \tau_0$ еще более уменьшится. Существенно, что свойства (23), (29а) при таком определении сохранятся. При указанном уточненном определении можно рассчитывать M как ряд по степеням малого параметра τ_0/τ_p, а не только первый член этого ряда.

II. Вывод линейного ФДС первого рода и соотношения взаимности методом оператора проектирования

1. Измененный оператор проектирования. Ранее мы считали, что распределение в фазовом пространстве $\rho(z)$ эволюционирует по закону $\rho_t = \exp(Lt)\,\rho_0$, а динамические переменные z или функции от них являются постоянными. По аналогии с квантовой теорией такую картину можно назвать «представлением Шредингера». Возможна, однако, и другая интерпретация. Согласно ей любое распределение не меняется со временем, а динамические переменные или функции $C(z)$ от них изменяются по закону $C_t = \exp(-Lt)\, C_0$. Эта интерпретация является аналогом представления Гейзенберга. Легко понять, что указанные интерпретации эквивалентны, так как дают одно и то же среднее значение

$$m(t) = \int C(z)\rho_t(z)\,dz = \int C_t(z)\rho(z)\,dz$$

(функция $C(z)$ любая).

Перейдем от «представления Шредингера» к «представлению Гейзенберга». Ясно, что в этом представлении, вместо операции проектирования $P\rho = \Pi^-\Pi\rho$ (см. (14)), следует рассматривать операцию $P^\mathrm{т}C(z) = \Pi^\mathrm{т}(\Pi^-)^\mathrm{т}C(z)$, приложенную к функциям от динамических переменных, так чтобы среднее $\int CP\rho\,dz$ было одним и тем же в обоих представлениях.

Учитывая (4) и (12), нетрудно проверить, что оператор $P^\mathrm{т} = \Pi^\mathrm{т}(\Pi^-)^\mathrm{т}$ оставляет неизменной любую функцию $F(B)$ от переменных $B_1(z), \ldots, B_r(z)$:

$$P^\mathrm{т}F(B(z)) = F(B(z)).$$

Для вывода линейных соотношений первого рода удобно воспользоваться более «сильным» проектированием (проектированием на более узкое пространство), которое оставляет инвариантными лишь линейные функции от $B_\alpha(z)$, т. е. функции вида $F(B(z)) = c_1B_1(z) + \cdots + c_rB_r(z)$. Нетрудно проверить, что этим свойством обладает оператор, определяемый формулой

$$\widehat{P}C(z) = \sum_{\gamma,\beta} B_\gamma(z)\langle BB\rangle^{-1}_{\gamma\beta}\langle B_\beta C\rangle. \qquad (Д.106)$$

Здесь мы пишем $\widehat{P}$ вместо $\widehat{P}^\mathrm{т}$ только в целях сокращения записи. В (106) $\langle BB\rangle^{-1}_{\gamma\beta}$ — матрица, обратная матрице $\langle B_\beta(z)\,B_\gamma(z)\rangle$; среднее берется с равновесным распределением ρ_p.

2. Вывод формулы Мори. В дальнейшем будет использовано тождество

$$\exp(-Lt) = \\ = \exp(-QLt) - \int_0^t d\tau \exp(-L\tau)\,PL\exp[-QL(t-\tau)], \qquad (Д.107)$$

где $Q = 1 - P$. Убедиться в его справедливости нетрудно, перейдя в обеих частях равенства к изображению Лапласа. Это дает

$$(s+L)^{-1} = (s+QL)^{-1} - (s+L)^{-1}\,PL\,(s+QL)^{-1}.$$

Проверить справедливость последнего равенства можно, умножив обе части равенства слева на $s+L$, а справа — на $s+QL$. Дифференцируя равенство $B_\alpha(z, t) = \exp(-Lt)\,B_\alpha(z)$ по времени, получим

$$\dot{B}_\alpha(t) = -\exp(-Lt)\,LB_\alpha(0) = \\ = -\exp(-Lt)(P+Q)\,LB_\alpha(0) = T_1 + T_2. \qquad (Д.108)$$

Первый член $T_1 = -\exp(-Lt)\, PLB_\alpha(0)$ в правой части (108) при помощи (106) можно записать так:

$$T_1 = -\exp(-Lt)\, B_\gamma(0) \langle BB\rangle^{-1}_{\gamma\beta} \langle B_\beta(0)\, [LB_\alpha(0)]\rangle.$$

Вводя обозначение

$$\langle [LB_\alpha(0)]\, B_\beta(0)\rangle \langle BB\rangle^{-1}_{\beta\gamma} = d_{\alpha\gamma}, \tag{Д.109}$$

отсюда имеем

$$T_1 = -d_{\alpha\gamma} B_\gamma(t). \tag{Д.110}$$

Займемся теперь преобразованием второго члена в правой части (108). Подставляя (107), получаем

$$T_2 \equiv -\exp(-Lt)\, QLB_\alpha(0) = -\exp(-QLt)\, QLB_\alpha(0) + \\ + \int_0^t d\tau \exp(-L\tau)\, PL \exp[-QL(t-\tau)]\, QLB_\alpha(0)$$

или

$$T_2 = F_\alpha(t) - \int_0^t d\tau \exp(-L\tau)\, PLF_\alpha(t-\tau), \tag{Д.111}$$

если обозначить

$$F_\alpha(t) = -\exp(-QLt)\, QLB_\alpha(0). \tag{Д.112}$$

Учитывая (106), из (111) находим

$$T_2 = F_\alpha(t) - \int_0^t d\tau \exp(-L\tau)\, B_\gamma(0) \langle BB\rangle^{-1}_{\gamma\beta} \langle B_\beta(0)\, [LF_\alpha(t-\tau)]\rangle. \tag{Д.113}$$

Здесь $\exp(-L\tau)\, B_\gamma(0)$ можно заменить на $B_\gamma(\tau)$. В силу (112) и равенства $Q^2 = 1$ функция $F_\alpha(t)$ обладает свойством $F_\alpha(t) = QF_\alpha(t)$. Поэтому $\langle B_\beta(0)\, [LF_\alpha(t-\tau)]\rangle = \langle B_\beta(0)\, [LQF_\alpha(t-\tau)]\rangle$. Далее, в силу свойства $L^\tau = -L$ оператора Лиувилля имеем

$$\langle [LQF_\alpha(t-\tau)]\, B_\beta(0)\rangle = \\ = \int [QF_\alpha(z, t-\tau)]\, \{L^\tau [\rho_p(z)\, B_\beta(z, 0)]\}\, dz = \\ = -\int [QF_\alpha(z, t-\tau)]\, \{L[\rho_p(z)\, B_\beta(z, 0)]\}\, dz. \tag{Д.114}$$

Вследствие равенства $L\rho_p = 0$ правая часть равенства (114) равна $-\langle [QF_\alpha(t-\tau)]\, [LB_\beta(0)]\rangle$, т. е.

$$\langle B_\beta(0)\, [LF_\alpha(t-\tau)]\rangle = -\langle [QF_\alpha(t-\tau)]\, [LB_\beta(0)]\rangle. \tag{Д.115}$$

Используя (106), нетрудно получить

$$\langle (Pf)\, g\rangle = \langle B_\alpha g\rangle \langle BB\rangle^{-1}_{\alpha\beta} \langle B_\beta f\rangle = \langle f\, (Pg)\rangle,$$
$$\langle (Qf)\, g\rangle = \langle fg\rangle - \langle (Pf)\, g\rangle = \langle f\, (Qg)\rangle.$$

Поэтому (115) дает

$$\langle B_\beta(0)\,[LF_\alpha(t-\tau)]\rangle = -\langle F_\alpha(t-\tau)\,[QLB_\beta(0)]\rangle. \qquad (\text{Д}.116)$$

Но согласно (112) $-QLB_\beta(0) = F_\beta(0)$, следовательно, (116) можно записать так:

$$\langle B_\beta(0)\,[LF_\alpha(t-\tau)]\rangle = \langle F_\alpha(t-\tau)\,F_\beta(0)\rangle.$$

Подставляя последнее равенство в (113), будем иметь

$$T_2 = F_\alpha(t) - \int_0^t d\tau\,\langle F_\alpha(t-\tau)\,F_\beta(0)\rangle\,\langle BB\rangle^{-1}_{\beta\gamma}\,B_\gamma(\tau). \qquad (\text{Д}.117)$$

Вследствие (110) и (117) равенство (108) принимает вид

$$\dot{B}_\alpha(t) = \\ = -d_{\alpha\beta}B_\beta(t) - \int_0^t d\tau\,\langle F_\alpha(t-\tau)\,F_\beta(0)\rangle\,\langle BB\rangle^{-1}_{\beta\gamma}\,B_\gamma(\tau) + F_\alpha(t). \qquad (\text{Д}.118)$$

Это равенство получил Мори в 1965 г. [37]. Функции $F_\alpha(t)$ трактуются как случайные ланжевеновские силы, действующие на переменные B_α. Их среднее значение равно нулю:

$$\langle F_\alpha(t)\rangle = -\exp(-QLt)\,QL\,\langle B_\alpha(0)\rangle = 0,$$

поскольку предполагается, что все равновесные средние $\langle B_\alpha\rangle$ равны нулю.

3. Линейное ФДС первого рода. Вводя функцию

$$f_{\alpha\beta}(t_1,\ t_2) = d_{\alpha\beta}\delta(t_1-t_2-0) + \langle F_\alpha(t_1-t_2)\,F_\gamma(0)\rangle\,\langle BB\rangle^{-1}_{\gamma\beta}\,\eta(t_1-t_2) \qquad (\text{Д}.119)$$

($2\eta(\tau) = 1 + \operatorname{sign}\tau$), равенству (118) можно придать вид

$$\dot{B}_\alpha(t) = -\int f_{\alpha\beta}(t_1,\ t_2)\,B_\beta(t_2)\,dt_2 + F_\alpha(t). \qquad (\text{Д}.120)$$

Данную формулу следует сравнивать с равенством

$$\dot{B}_\alpha(t) = -\int \Phi_{\alpha,\,\beta}(t_1;\ t_2)\,x_\beta(t_2)\,dt_2 + F_\alpha(t), \qquad (\text{Д}.121)$$

т. е. с равенством (15.57), взятом в линейном приближении. Они отличаются только заменой переменных x (B). В линейном приближении связь x с B проста: $x_\alpha = u_{\alpha\beta}B_\beta$ (см. (19.9)), где $u_{\alpha\beta} = \partial^2 F(B)/\partial B_\alpha \partial B_\beta$ при $B = 0$. В линейном приближении формула (2.41) имеет вид

$$w(B) = \text{const}\cdot\exp(-F(B)/kT) = \text{const}\cdot\exp[-(2kT)^{-1}u_{\alpha\beta}B_\alpha B_\beta].$$

Отсюда вытекает, что $\langle B_\alpha B_\beta\rangle = kTu^{-1}_{\alpha\beta}$, и, следовательно, указанную связь можно записать в виде

$$x_\alpha = kT\,\langle BB\rangle^{-1}_{\alpha\beta}\,B_\beta. \qquad (\text{Д}.122)$$

Подставляя (122) в (121) и сравнивая с (120), находим

$$kT\Phi_{\alpha,\,\gamma}(t_1;\ t_2)\,\langle BB\rangle^{-1}_{\gamma\beta} = f_{\alpha\beta}(t_1,\ t_2),$$

т. е. в силу (119), (109)

$$kT\Phi_{\alpha,\beta}(t_1;\ t_2) =$$

$$= \langle [LB_\alpha(0)]\,B_\beta(0)\rangle\,\delta(t_{12}-0) + \langle F_\alpha(t_{12})\,F_\beta(0)\rangle\,\eta(t_{12}). \qquad (Д.123)$$

Если $\{F_\alpha(t)\}$ является стационарным процессом в смысле выполнения условия

$$\langle F_\alpha(t+a)\,F_\beta(t'+a)\rangle = \langle F_\alpha(t)\,F_\beta(t')\rangle \qquad (Д.124)$$

при произвольном a (это доказывается ниже), то входящее в (123) среднее $\langle F_\alpha(t_{12})\,F_\beta(0)\rangle$ совпадает с $\langle F_\alpha(t_1)\,F_\beta(t_2)\rangle$. При этом из (123) можно получить формулу

$$\Phi_{\alpha\beta}(t_1,\ t_2) \equiv \langle F_\alpha(t_1)\,F_\beta(t_2)\rangle = kT\Phi_{\alpha,\beta}(t_1;\ t_2)$$

при $t_1 - t_2 > \varepsilon$ (ε — малая положительная величина).

Чтобы доказать ФДС (15.44), справедливое при любых $t_1 - t_2$, образуем сумму

$$kT\,[\Phi_{\alpha,\beta}(t_1;\ t_2) + \Phi_{\beta,\alpha}(t_2;\ t_1)] =$$

$$= \{\langle [LB_\alpha(0)]\,B_\beta(0)\rangle + \langle [LB_\beta(0)]\,B_\alpha(0)\rangle\}\,\delta(t_{12}) +$$

$$+ \langle F_\alpha(t_1)\,F_\beta(t_2)\rangle\,[\eta(t_{12}) + \eta(t_{21})]. \qquad (Д.125)$$

Здесь использовано (123) и (124); различие между функциями $\delta(t_{12}-0)$ и $\delta(t_{21}-0)$ в данном равенстве стало несущественным, вместо них взято $\delta(t_{12})$. Перемещая оператор L от $B_\alpha(0)$ к $B_\beta(0)$ (подобная операция была проведена в (114)), легко проверить, что тензор $\langle [LB_\alpha(0)]\,B_\beta(0)\rangle$ является антисимметричным, так что сумма в фигурных скобках в (125) обращается в нуль. Поскольку $\eta(t_{12}) + \eta(t_{21}) = 1$ и $\langle F_\alpha(t_1)\,F_\beta(t_2)\rangle \equiv \Phi_{\alpha\beta}(t_1,\ t_2)$, из (125) получаем искомое ФДС $\Phi_{12} = kT\,(\Phi_{1,2} + \Phi_{2,1})$ (см. (15.44), а также (19.20) при $\hbar = 0$).

4. Доказательство стационарности флуктуационных воздействий $F_\alpha(t)$. Рассмотрим коррелятор $\langle F_\alpha(t_1)\,F_\beta(t_2)\rangle$. Согласно (112) имеем

$$\langle F_\alpha(t_1)\,F_\beta(t_2)\rangle = \langle [\exp(-QLt_1)\,F_\alpha(0)]\,F_\beta(t_2)\rangle. \qquad (Д.126)$$

Правую часть этого равенства можно преобразовать так:

$$\langle [\exp(-QLt_1)\,QF_\alpha(0)]\,F_\beta(t_2)\rangle \equiv$$

$$\equiv \int dz\,[\exp(-QLt)\,QF_\alpha(z,\ 0)]\,\rho_{\rm p}(z)\,F_\beta(z,\ t_2) =$$

$$= \int dz\,F_\alpha(0)\,\{Q^{\rm T}[\exp(-QLt_1)]^{\rm T}\,\rho_{\rm p}F_\beta(t_2)\} =$$

$$= \int dz\,F_\alpha(0)\,\{Q^{\rm T}\exp(LQ^{\rm T}t_1)\,\rho_{\rm p}F_\beta(t_2)\}$$

или, если разложить экспоненту в ряд,

$$\langle [\exp(-QLt_1)\,F_\alpha(0)]\,F_\beta(t_2)\rangle =$$

$$= \int dz\,F_\alpha(0)\left\{\sum_{n=0}^{\infty}\frac{t_1^n}{n\,!}\,(Q^{\rm T}L)^n\,Q^{\rm T}\rho_{\rm p}F_\beta(t_2)\right\}. \qquad (Д.127)$$

Рассмотрим, как действует оператор $Q^{\text{т}} = 1 - P^{\text{т}}$ на произведение функций $\rho_{\text{p}}(z)\, F_{\beta}(z,\ t_2)$. Согласно (106) оператор $P^{\text{т}}$ имеет матричные элементы

$$(P^{\text{т}})_{zz'} = (P)_{z'z} = \rho_{\text{p}}(z)\, B_{\beta}(z) \langle BB \rangle^{-1}_{\beta\delta}\, B_{\delta}(z').$$

Видим, что он обладает свойством $(P^{\text{т}})_{zz'}\rho_{\text{p}}(z') = \rho_{\text{p}}(z)\,(P)_{zz'}$ и, следовательно, $(Q^{\text{т}})_{zz'}\rho_{\text{p}}(z') = \rho_{\text{p}}(z)\, Q_{zz'}$. Поскольку $L\rho_{\text{p}} = 0$, из последнего равенства нетрудно также получить

$$(Q^{\text{т}}L)_{zz'}\, \rho_{\text{p}}(z') = \rho_{\text{p}}(z)\,(QL)_{zz'}.$$

Отсюда легко вывести формулу

$$[(Q^{\text{т}}L)^n]_{zz'}\, \rho_{\text{p}}(z') = \rho_{\text{p}}(z)\,[(QL)^n]_{zz'}$$

аналогичного типа. Она приводит к равенству

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{t_1^n}{n!}\,(Q^{\text{т}}L)^n\, Q^{\text{т}}\, \rho_{\text{p}} F_{\beta}(t_2) = \rho_{\text{p}}\,[\exp(QLt_1)\, F_{\beta}(t_2)]$$

$(QF_{\beta}(t_2) = F_{\beta}(t_2))$. Следовательно, из (126) и (127) имеем

$$\langle F_{\alpha}(t_1)\, F_{\beta}(t_2) \rangle = \langle F_{\alpha}(0)\,[\exp(QLt_1)\, F_{\beta}(t_2)] \rangle.$$

Для того чтобы отсюда получить окончательную формулу

$$\langle F_{\alpha}(t_1)\, F_{\beta}(t_2) \rangle = \langle F_{\alpha}(0)\, F_{\beta}(t_{21}) \rangle,$$

остается лишь учесть (112). Тем самым условие стационарности (124) доказано. Это завершает доказательство ФДС (15.44).

5. Доказательство соотношения взаимности для $\Phi_{1,2}$. Данное соотношение является следствием инвариантности гамильтониана относительно замены $(q, p) \to (q, -p)$ (иначе, $z \to \varepsilon z$), соответствующей обращению времени. Ранее указывалось, что эта инвариантность имеет вид $\mathscr{H}(\varepsilon z) = \mathscr{H}(z)$. С ним связана инвариантность равновесного распределения:

$$\rho_{\text{p}}(\varepsilon z) = \rho_{\text{p}}(z). \tag{Д.128}$$

Из этого условия вытекает, в частности, соотношение

$$\varepsilon_{\alpha}\varepsilon_{\beta} \langle B_{\alpha}(z,\ 0)\, B_{\beta}(z,\ 0) \rangle = \langle B_{\alpha}(z,\ 0)\, B_{\beta}(z,\ 0) \rangle, \tag{Д.129}$$

которое легко доказать, используя равенство

$$\varepsilon_{\alpha} B_{\alpha}(z,\ 0) = B_{\alpha}(\varepsilon z,\ 0) \tag{Д.130}$$

и делая замену переменной интегрирования $\varepsilon z = z'$ в интеграле усреднения. Нетрудно доказать инвариантность

$$P_{\varepsilon z,\, \varepsilon z'} = P_{zz'} \tag{Д.131}$$

оператора проектирования $P_{zz'} = B_{\beta}(z,\ 0)\, \langle BB \rangle^{-1}_{\beta\alpha} B_{\alpha}(z',\ 0)\, \rho_{\text{p}}(z)$. Для этого достаточно учесть равенство (130), формулу (129) и (128).

Перейдем теперь к оператору Лиувилля. Учитывая его явный вид, нетрудно убедиться, что он обладает таким свойством:

$$L_{\varepsilon z,\, \varepsilon z'} = -L_{zz'} \tag{Д.132}$$

После сделанных замечаний перейдем к доказательству соотношения взаимности, которое будем вести в два этапа.

а) Сначала докажем равенство

$$\varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \langle [LB_\beta(0)]\, B_\alpha(0) \rangle = \langle [LB_\alpha(0)]\, B_\beta(0) \rangle. \qquad (Д.133)$$

Для этого нужно расписать подробнее левую часть:

$$\varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \langle [LB_\beta(0)]\, B_\alpha(0) \rangle = \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \int L_{zz'} B_\beta(z',\ 0)\, B_\alpha(z,\ 0)\, \rho_p(z)\, dz\, dz',$$

учесть (130), ввести новые переменные интегрирования $\varepsilon z = y$, $\varepsilon z' = y'$, а также использовать (132). Это приведет к формуле

$$\varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \langle [LB_\beta(0)]\, B_\alpha(0) \rangle = - \int L_{yy'} B_\beta(y',\ 0)\, B_\alpha(y,\ 0)\, \rho_p(y)\, dy\, dy'.$$

Для обоснования (133) остается использовать свойство $L^\tau = -L$ оператора Лиувилля.

б) Не намного сложнее доказать равенство

$$\varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \langle F_\alpha(t_2)\, F_\beta(t_1) \rangle = \langle F_\alpha(t_1)\, F_\beta(t_2) \rangle. \qquad (Д.134)$$

Вследствие (124) оно эквивалентно формуле

$$\varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \langle F_\alpha(t_{21})\, F_\beta(0) \rangle = \langle F_\alpha(t_{12})\, F_\beta(0) \rangle$$

или если учесть (112),

$$\varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \langle [\exp(-QLt_{21})\, QLB_\alpha(0)]\, [QLB_\beta(0)] \rangle = \\ = \langle [\exp(QLt_{21})\, QLB_\alpha(0)]\, [QLB_\beta(0)] \rangle. \qquad (Д.135)$$

Запишем левую часть этого равенства подробнее:

$$\varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \langle F_\alpha(t_{21})\, F_\beta(0) \rangle = \\ = \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \int [\exp(-QLt_{21})\, QL]_{zz'}\, B_\alpha(z',\ 0)\, (QL)_{zz''}\, B_\beta(z'',\ 0)\, \rho_p(z)\, dz\, dz'\, dz''. \qquad (Д.136)$$

Вследствие (131) и (132) справедливы равенства

$$(QL)_{\varepsilon y,\, \varepsilon y'} = -(QL)_{yy'},$$

$$(\exp(-QLt_{12})\, QL)_{\varepsilon y,\, \varepsilon y'} = -(\exp(-QLt_{12})\, QL)_{yy'}.$$

Поэтому после введения новых переменных интегрирования $y = \varepsilon z$, $y' = \varepsilon z'$, $y'' = \varepsilon z''$ и использования (130) интеграл в (136) станет равен среднему, стоящему в правой части (135). Это доказывает (134).

Теперь учтем (123). Вследствие (133) и (134) немедленно получаем соотношение взаимности $\varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \Phi_{\beta,\alpha}(t_1,\ t_2) = \Phi_{\alpha,\beta}(t_1,\ t_2)$ (см. (15.15), (19.15)).

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Связь сопряженных потенциалов в пределе малых флуктуаций

В соответствии с (2.60) и (29.10) находим формулу связи вида

$$\exp(-\varkappa^{-1}\Phi) = \int \exp[\varkappa^{-1}(Bx - \Psi(B))]\, dB. \qquad (\text{П}1.1)$$

Возьмем данный интеграл методом перевала (скорейшего спуска). Обозначим через B^0 точку, обращающую в максимум подынтегральное выражение, т. е. точку, в которой $\Psi(B) - Bx$ минимально. Условие экстремума имеет вид

$$\partial\Psi(B)/\partial B = x \qquad (\text{П}1.2)$$

при $B = B^0$. Предполагается, что данное уравнение имеет единственный корень, и что матрица вторых производных является положительно определенной:

$$\psi_{\alpha\beta} \equiv \frac{\partial^2\Psi}{\partial\beta_\alpha\,\partial B_\beta}(B^0) = \text{пол. оп.},$$

так что экстремум соответствует минимуму функции $\Psi(B) - Bx$. Разлагая эту функцию в ряд Тейлора в точке минимума, имеем

$$\Psi(B) - Bx = \Psi(B^0) - B^0x + {}^1/_2\psi_{\alpha\beta}z_\alpha z_\beta + {}^1/_6\psi_{\alpha\beta\gamma}z_\alpha z_\beta z_\gamma + \\ + {}^1/_{24}\psi_{\alpha\beta\gamma\delta}z_\alpha z_\beta z_\gamma z_\delta + \cdots,$$

где $z_\alpha = B_\alpha - B_\alpha^0$, $\alpha = 1, \ldots, r$. Следовательно,

$$\exp\left[-\frac{1}{\varkappa}(\Psi - Bx)\right] =$$

$$= \exp[-\varkappa^{-1}(\Psi(B^0) - B^0x)]\left[1 - \frac{1}{6\varkappa}\psi_{\alpha\beta\gamma}z_\alpha z_\beta z_\gamma - \frac{1}{24\varkappa}\psi_{\alpha\beta\gamma\delta}z_\alpha z_\beta z_\gamma z_\delta + O(z^5)\right] \times \\ \times \exp[-(2\varkappa)^{-1}\psi_{\alpha\beta}z_\alpha z_\beta]. \qquad (\text{П}1.3)$$

Подставляя (3) в (1), получаем

$$\exp(-\varkappa^{-1}\Phi) = C\exp[\varkappa^{-1}(\Psi(B^0) + B^0x)] \times \\ \times\left[1 - \frac{1}{6\varkappa}\psi_{\alpha\beta\gamma}\langle z_\alpha z_\beta z_\gamma\rangle - \frac{1}{24\varkappa}\psi_{\alpha\beta\gamma\delta}\langle z_\alpha z_\beta z_\gamma z_\delta\rangle + \cdots\right], \qquad (\text{П}1.4)$$

где $C = \det^{-1/2}\|\psi_{\alpha\beta}/(2\pi\varkappa)\|$; скобки $\langle\ldots\rangle$ обозначают усреднение с гауссовой плотностью распределения

$$w_0(z) = C^{-1}\exp[-(2\varkappa)^{-1}\psi_{\alpha\beta}z_\alpha z_\beta].$$

Последнему соответствует нулевое среднее значение и коррелятор $\langle z_\alpha, z_\beta\rangle = \varkappa\psi_{\alpha\beta}^{-1}$. Учитывая это, имеем

$$\langle z_\alpha z_\beta z_\gamma\rangle = 0,$$

$$\langle z_\alpha z_\beta z_\gamma z_\delta\rangle = \varkappa^2\left(\psi_{\alpha\beta}^{-1}\psi_{\gamma\delta}^{-1} + \psi_{\alpha\gamma}^{-1}\psi_{\beta\delta}^{-1} + \psi_{\alpha\delta}^{-1}\psi_{\beta\gamma}^{-1}\right).$$

Поэтому из (4) после логарифмирования находим

$$\Phi(x) = \Psi(B^0(x)) - B^0(x)\,x + {}^1/_2\varkappa\ln\det\|\psi_{\alpha\beta}/(2\pi\varkappa)\| + \\ + {}^1/_8\varkappa^2\psi_{\alpha\beta\gamma\delta}\psi_{\alpha\beta}^{-1}\psi_{\gamma\delta}^{-1} + O(\varkappa^4). \qquad (\text{П}1.5)$$

Если в (5) отбросить члены, малые при малом $\varkappa$, то получим равенство $\Phi(x) = \Psi(B^0) - B^0 x$, которое в силу (2) означает, что $\Phi(x)$ получается из $\Psi(B)$ преобразованием Лежандра. Остальные члены в (5) указывают точность этого приближения. Знаменатель $2\pi\varkappa$ дроби, стоящей под знаком логарифма, можно опустить, так как он не оказывает влияния на величину производных от $\Phi(x)$. Вместо $\ln\det\|\psi_{\alpha\beta}\|$ можно писать $\operatorname{Tr}\ln\|\psi_{\alpha\beta}\|$.

Приложение 2. К теории базгранично-делимых законов распределения

1. Аргументация разложения (4.6) при условиях (4.7). Логарифмируя равенство (4.3), имеем

$$\ln\Theta(iu) = n\ln\Theta_n(iu) = n\ln[1 + (\Theta_n(iu) - 1)]. \tag{П2.1}$$

Оценим величину $\Theta_n(iu) - 1$. Вследствие первого равенства (1) находим

$$\Theta_n(iu) - 1 = \exp\left[\frac{\ln\Theta(iu)}{n}\right] - 1 = \sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{k!}\left\{\frac{\ln\Theta(iu)}{n}\right\}^k. \tag{П2.2}$$

Отсюда видно, что разность (2) при больших n мала, точнее, имеет порядок $O(n^{-1})$. Вследствие этого можем записать

$$\ln[1 + (\Theta_n(iu) - 1)] = \Theta_n(iu) - 1 + O(n^{-2}),$$

так что из (1) вытекает равенство

$$\ln\Theta(iu) = n[\Theta_n(iu) - 1] + O(n^{-1}). \tag{П2.3}$$

Если теперь подставить (4.2) в правую часть (3), то получим

$$\ln\Theta(iu) = n\int\{\exp(iu\eta) - 1\}\, w_n(\eta)\, d\eta + O(n^{-1})$$

$$\left(u\eta = \sum_\alpha u_\alpha\eta_\alpha\right).$$

Это равенство можно записать также в виде

$$\ln\Theta(iu) = niu_\alpha(m_n)_\alpha + n\int[\exp(iu\eta) - 1 - iu\eta]\, w_n(\eta)\, d\eta + O(n^{-1}), \tag{П2.4}$$

где

$$(m_n)_\alpha = \int\eta_\alpha w_n(\eta)\, d\eta = m_\alpha/n \quad \left(m_\alpha = \int\xi_\alpha w(\xi)\, d\xi\right).$$

Если обозначить

$$g_n(\eta) = n\eta^2 w_n(\eta) \geqslant 0, \tag{П2.5}$$

то равенство (4) примет вид

$$\ln\Theta(iu) = iu_\alpha m_\alpha + \int[\exp(iu\eta) - 1 - iu\eta]\,\eta^{-2} g_n(\eta)\, d\eta + O(n^{-1}). \tag{П2.6}$$

Согласно (4.1), (1.5) имеем

$$-\sum_\alpha \partial^2\ln\Theta(iu)/\partial u_\alpha^2 = \sum_\alpha\langle\xi_\alpha,\xi_\alpha\rangle \text{ при } u = 0. \tag{П2.7}$$

Дважды дифференцируя (6) по u_α, суммируя по α и приравнивая u нулю, при учете (7) получаем

$$\sum_\alpha\langle\xi_\alpha,\xi_\alpha\rangle = \int g_n(\eta)\, d\eta + O(n^{-1}). \tag{П2.8}$$

Из условия (4.5) следует, что $\sum\limits_{\alpha} \langle \xi_\alpha,\ \xi_\alpha \rangle < \infty$, т. е. (в силу (8)), что

$$\int g_n(\eta)\, d\eta < \infty. \tag{П2.9}$$

Из (5), (9) видно, что допредельная функция $g_n(\eta)$ удовлетворяет условиям неотрицательности и ограниченности интеграла, аналогичным (4.7). Чтобы получить (4.6) из (6), остается перейти к пределу $n \to \infty$. При этом функция (5) перейдет в функцию $g(\eta)$, содержащую, возможно, сингулярности типа обобщенных функций. По свойствам неотрицательности и ограниченности интеграла предельная функция, естественно, копирует допредельную функцию, т. е. для $g(\eta)$ выполняются условия (4.7). Можно ожидать, что упомянутые сингулярности ограничиваются сингулярностями типа обычной и уточненной дельта-функции, описываемой ниже.

2. Пример: гауссов закон распределения. Рассмотрим гауссовы случайные величины, характеризующиеся средними значениями $\langle \xi_\alpha \rangle$ и корреляторами $s_{\alpha\beta} = \langle \xi_\alpha,\ \xi_\beta \rangle$. Для простоты будем предполагать, что средние значения равны нулю, а матрица корреляторов удовлетворяет условию

$$\sum_{\alpha} s_{\alpha\alpha} = 1. \tag{П2.10}$$

Выполнения этих условий всегда можно добиться преобразованием сдвига и изменением масштаба, так что эти условия не связаны с ограничением общности. Более существенным является еще одно принимаемое условие — условие невырожденности матрицы $s_{\alpha\beta}$. Если эта матрица вырождена, то часть переменных выражается через другие. Исключая их, можно получить невырожденную матрицу для меньшего числа величин.

Для рассматриваемых случайных величин имеем $\ln \Theta(i\boldsymbol{u}) = -{}^1/_2 s_{\alpha\beta} u_\alpha u_\beta$. Попытаемся представить $\ln \Theta(i\boldsymbol{u})$ в форме (4.6). Разлагая подынтегральное выражение в (4.6) в ряд по $i\boldsymbol{uz}$, имеем

$$\ln \Theta(i\boldsymbol{u}) = \int \left[\frac{i^2}{2} u_\alpha u_\beta z_\alpha z_\beta + \frac{i^3}{6} u_\alpha u_\beta u_\gamma z_\alpha z_\beta z_\gamma + \cdots \right] z^{-2} g(\boldsymbol{z})\, d\boldsymbol{z}. \tag{П2.11}$$

Функция $g(z)$ должна быть такая, чтобы в квадратных скобках в (11) члены с $u_\alpha u_\beta u_\gamma$, а значит, и с $z_\alpha z_\beta z_\gamma$ исчезли. Это наводит на мысль, что функция $g(\boldsymbol{z})$ должна быть пропорциональна дельта-функции: $g(\boldsymbol{z}) = C\delta(\boldsymbol{z})$. Входящую сюда константу C можно определить из условия (10), которое в силу равенства типа (8), но записанного для предельной функции $g(\boldsymbol{z})$, принимает вид

$$\int g(\boldsymbol{z})\, d\boldsymbol{z} = 1.$$

Отсюда имеем $C = 1$. Подставляя $g(\boldsymbol{z}) = \delta(\boldsymbol{z})$ в (11), получаем

$$\ln \Theta(i\boldsymbol{u}) = -{}^1/_2 u_\alpha u_\beta \int \frac{z_\alpha}{z} \cdot \frac{z_\beta}{z}\, \delta(\boldsymbol{z})\, d\boldsymbol{z}. \tag{П2.12}$$

Стоящий здесь интеграл дает неопределенность типа 0/0. Чтобы устранить эту неопределенность, следует уточнить понятие дельта-функции.

Дельта-функция, согласно обычному определению, обладает свойством

$$\int f(\boldsymbol{z})\, \delta(\boldsymbol{z})\, d\boldsymbol{z} = f(0) \tag{П2.13}$$

при любой функции $f(\boldsymbol{z})$ из достаточно широкого класса функций. В обобщенных полярных координатах это равенство записывается так:

$$\int f(\rho \boldsymbol{m})\, \bar{\delta}(\rho)\, d\rho\, \frac{d\Omega}{c_r} = f(0) \int \frac{d\Omega}{c_r} = f(0). \tag{П2.14}$$

Здесь $\rho = |\boldsymbol{z}|$; m_α — функции углов:

$$m_1 = \cos\vartheta, \quad m_2 = \sin\vartheta\cos\varphi, \quad m_3 = \sin\vartheta\, \sin\varphi\cos\psi, \ \ldots;$$

$d\Omega$ — элемент r-мерного телесного угла, а

$$c_r = \int d\Omega = \begin{cases} r\pi^{\nu}/\nu! & \text{при} \quad r = 2\nu, \\ \pi^{\nu}\nu!\,2^r/(r-1)! & \text{при} \quad r = 2\nu + 1 \end{cases}$$

— развернутый r-мерный телесный угол. В левой части (14) $\overline{\delta}(\rho) = \delta(\rho\boldsymbol{m})\rho^{r-1}c_r$ — одномерная дельта-функция.

Для многомерного пространства введем уточненную, а именно, изотропную, дельта-функцию $\delta_{\text{и}}(\boldsymbol{z})$, потребовав, чтобы для нее, кроме (13), (14), выполнялось равенство

$$\int f\left(z,\ \frac{\boldsymbol{z}}{z}\right)\delta_{\text{и}}(\boldsymbol{z})\,d\boldsymbol{z} = \int f(0,\ \boldsymbol{m})\ \frac{d\Omega}{c_r} \tag{П2.15}$$

при любых $f(z,\ \boldsymbol{m})$. Если $p(\boldsymbol{m})$ — плотность распределения по $\boldsymbol{m}$, удовлетворяющая условиям

$$p(\boldsymbol{m}) \geqslant 0, \qquad \int p(\boldsymbol{m})\,d\Omega = 1, \tag{П2.16}$$

то произведение

$$\delta(z,\ \boldsymbol{z}/z) = c_r\,p(\boldsymbol{z}/z)\,\delta_{\text{и}}(\boldsymbol{z}) \tag{П2.17}$$

будет являться неизотропной уточненной дельта-функцией. Для нее вместо (15) будем иметь равенства

$$\int f\left(z,\ \frac{\boldsymbol{z}}{z}\right)\delta\left(z,\ \frac{\boldsymbol{z}}{z}\right)d\boldsymbol{z} = c_r\int f\left(z,\ \frac{\boldsymbol{z}}{z}\right)p\left(\frac{\boldsymbol{z}}{z}\right)\delta_{\text{и}}(\boldsymbol{z})\,d\boldsymbol{z} = \\ = \int f(0,\ \boldsymbol{m})\,p(\boldsymbol{m})\,d\Omega. \tag{П2.18}$$

Если под $\delta(\boldsymbol{z})$ в (12) иметь в виду неизотропную функцию (17), то равенство (12) в силу (18) примет вид

$$^1/_2 s_{\alpha\beta}u_\alpha u_\beta = {}^1/_2 u_\alpha u_\beta \int m_\alpha m_\beta p(\boldsymbol{m})\,d\Omega.$$

Чтобы оно было справедливо, необходимо подобрать плотность $p(\boldsymbol{m})$, для которой

$$\int m_\alpha m_\beta p(\boldsymbol{m})\,d\Omega = s_{\alpha\beta}. \tag{П2.19}$$

Чтобы найти плотность $p(\boldsymbol{m})$ с нужными свойствами, а также чтобы представить уточненную дельта-функцию (17) в виде предела обычных функций, следует принять во внимание приведенную в п. 1 теорию, согласно которой $g(\boldsymbol{z})$ является пределом

$$g(\boldsymbol{z}) = \lim_{n\to\infty} g_n(\boldsymbol{z}). \tag{П2.20}$$

Допредельному распределению $w_n(\boldsymbol{z})$ соответствуют нулевые средние значения и корреляционная матрица $s_{\alpha\beta}/n$. Оно записывается так:

$$w_n(\boldsymbol{z}) = (2\pi)^{-r/2}n^{r/2}\det{}^{-1/2}\|s_{\alpha\beta}\|\exp\left(-{}^1/_2 n s^{-1}_{\alpha\beta}z_\alpha z_\beta\right), \tag{П2.21}$$

и удовлетворяет условию

$$\int z_\alpha z_\beta w_n(\boldsymbol{z})\,d\boldsymbol{z} = s_{\alpha\beta}/n. \tag{П2. 22}$$

По формуле (5) из (21) получаем допредельную функцию

$$g_n(\boldsymbol{z}) = (2\pi)^{-r/2}n^{r/2+1}\det{}^{-1/2}\|s_{\alpha\beta}\|\,z^2\exp\left(-{}^1/_2 n s^{-1}_{\alpha\beta}z_\alpha z_\beta\right), \tag{П2.23}$$

причем в силу (22), (10) она удовлетворяет равенству

$$\int g_n(\boldsymbol{z})\,d\boldsymbol{z} = 1. \tag{П2.24}$$

Согласно (20) функция (23) при $n \to \infty$ стягивается к точке $\boldsymbol{z} = 0$ и в пределе дает дельта-функцию (17). Однако получаемое из (21) распределение вероятности по углам

$$p(\boldsymbol{m}) = \int\limits_0^\infty w_n(\rho \boldsymbol{m}) \rho^{r-1} \, d\rho \tag{П2.25}$$

не зависит от n и в пределе, следовательно, остается таким же. Подстановка (21) в (25) дает

$$p(\boldsymbol{m}) = {}^1/_2 \, \pi^{-r/2} \Gamma(r/2) \left(\det{}^{-1/2} \| s_{\alpha\beta} \|\right) \left(s^{-1}_{\alpha\beta} m_\alpha m_\beta\right)^{-r/2}. \tag{П2.26}$$

Из условия нормировки для $w_n(\boldsymbol{z})$, которому можно придать вид

$$\int w_n(\rho \boldsymbol{m}) \rho^{r-1} \, d\rho \, d\Omega = 1,$$

и (25) вытекает условие нормировки (16) плотности (26). Кроме того, из (22) и (5) получаем

$$\int g_n(\boldsymbol{z}) z_\alpha z_\beta z^{-2} \, d\boldsymbol{z} = \int g_n(\rho \boldsymbol{m}) m_\alpha m_\beta \rho^{r-1} \, d\rho \, d\Omega = s_{\alpha\beta}, \quad n \text{ любое}.$$

Поскольку $g_n(\boldsymbol{z}) \to g(\boldsymbol{z}) = c_r p(\boldsymbol{z}/z) \, \delta_{\text{и}}(\boldsymbol{z})$, отсюда видно, что для плотности (26) справедливо равенство (19). Итак, в рассматриваемом гауссовом случае справедливо представление (4.6) при функции $g(\boldsymbol{z})$, равной уточненной дельта-функции (17), где плотность распределения $p(\boldsymbol{m})$ имеет вид (26).

Приложение 3. **Вывод некоторых формул, касающихся перестановки операторов**

Применяя формулу (6.32), представляющую собой разложение Тейлора, к функции $\varphi(y) = f(y) \psi(y)$, где $f(y)$, $\psi(y)$ — произвольные функции, имеем

$$\exp(v\partial/\partial y) \, [f(y) \psi(y)] = f(y+v) \psi(y+v) \quad (v\partial/\partial y = v_\alpha \partial/\partial y_\alpha) \quad \text{или}$$

$$\exp(v\partial/\partial y) \, [f(y) \psi(y)] = f(y+v) \, [\exp(v\partial/\partial y) \psi(y)]. \tag{П3.1}$$

Вследствие произвольности ψ формула (1) эквивалентна такой операторной формуле:

$$\exp(v\partial/\partial y) f(y) = f(y+v) \exp(v\partial/\partial y). \tag{П3.2}$$

Здесь y мыслится как оператор умножения на y. Входящие в (2) операторы $\partial/\partial y_\alpha$, y_β удовлетворяют перестановочному соотношению

$$\frac{\partial}{\partial y_\alpha} y_\beta = y_\beta \frac{\partial}{\partial y_\alpha} + \delta_{\alpha\beta}.$$

Точно такому же перестановочному соотношению удовлетворяют операторы $-y_\alpha$ и $\partial/\partial y_\beta$. Поэтому по аналогии с (2) обязано выполняться равенство

$$\exp(-vy) f(\partial/\partial y) = f(\partial/\partial y + v) \exp(-vy). \tag{П3.3}$$

В самом деле, сдвиг аргумента функции f в (2) и (3) обусловлен исключительно некоммутативностью операторов, а пара $\partial/\partial y$, y имеет такую же некоммутативность, как и пара $-y$, $\partial/\partial y$.

Пусть теперь имеется функция $f(\xi, \eta)$, представимая интегралом Фурье:

$$f(\xi, \eta) = \int \exp(iu_\alpha \xi_\alpha) g(u, \eta) \, du. \tag{П3.4}$$

Подставим вместо ξ вектор $\partial/\partial y$, действующий левее $y \equiv \eta$. В силу (4) будем иметь

$$N_{\partial, y} f(\partial/\partial y, y) = \int \exp(iu_\alpha \partial/\partial y_\alpha) g(u, y) \, du.$$

Отсюда, применяя (2), получаем

$$N_{\partial, y} f(\partial/\partial y, y) = \int g(u, y + iu) \exp(iu_\alpha \partial/\partial y_\alpha) \, du. \tag{П3.5}$$

Порядок действия операторов $\partial/\partial y$ и y в правой части (5) обратен тому, который указан в левой части. Вводя символ $N_{y,\,\partial}$ этого обратного упорядочения операторов, имеем

$$N_{\partial,\,y} f(\partial/\partial y,\ y) = N_{y,\,\partial}\bar f(\partial/\partial y,\ y), \tag{П3.6}$$

где

$$\bar f(\xi,\ \eta) = \int g(u,\ \eta + iu)\exp(iu\xi)\,du.$$

Последнее равенство можно записать так:

$$\bar f(\xi,\ \eta) = \int g\left(u,\ \eta + \frac{\partial}{\partial\xi}\right)\exp(iu\xi)\,du$$

или

$$\bar f(\xi,\ \eta) = \exp\left(\sum_\alpha \frac{\partial^2}{\partial\xi_\alpha\,\partial\eta_\alpha}\right)\int g(u,\ \eta)\exp(iu\xi)\,du, \tag{П3.7}$$

поскольку

$$g\left(u,\ \eta + \frac{\partial}{\partial\xi}\right) = \exp\left(\sum_\alpha \frac{\partial^2}{\partial\xi_\alpha\,\partial\eta_\alpha}\right) g(u,\ \eta).$$

Здесь опять использована формула (6.32). Если теперь учесть (4), то из (7) будем иметь окончательно

$$\bar f(\xi,\ \eta) = \exp\left(\sum_\alpha \frac{\partial^2}{\partial\xi_\alpha\,\partial\eta_\alpha}\right) f(\xi,\ \eta). \tag{П3.8}$$

Если функция $f(\xi,\ \eta)$ не представима в виде интеграла Фурье (4), то ее можно рассматривать как предел представимых функций. Для допредельных функций формулы (6), (8) справедливы, следовательно, они будут справедливы и для предельной функции.

Приложение 4. **Приближенное вычисление функций, связанных с $\Phi(x)$**

Функция $\Phi(x)$ определяется формулой (11.11) или, что то же самое, формулой (П1.1) при $\Psi(B) = F(B)$. Используя (П1.5), при $\varkappa = kT$, имеем

$$\Phi(x) = F(B^0(x)) - xB^0(x) + {}^1/_2 kT\,\mathrm{Tr}\ln\|F_{\alpha\beta}\| + O((kT)^2), \tag{П4.1}$$

где $F_{\alpha\beta} = \partial^2 F/\partial B_\alpha \partial B_\beta$ при $B = B^0(x)$; $B^0(x)$ определяется равенством

$$\partial F(B)/\partial B_\alpha = x_\alpha \quad \text{при}\ B = B^0(x). \tag{П4.2}$$

Возьмем обусловленный изменением x дифференциал от функции (1). Используя (2), имеем

$$d\Phi = -B^0(x)\,dx + {}^1/_2 kT\,d\,\mathrm{Tr}\ln\|F_{\alpha\beta}\| + O((kT)^2).$$

Но $d\,\mathrm{Tr}\ln\widehat{M} = \mathrm{Tr}(\widehat{M}^{-1}d\widehat{M})$, поэтому

$$d\Phi = -B^0_\alpha(x)\,dx_\alpha + {}^1/_2 kTF^{-1}_{\alpha\beta}\,dF_{\beta\alpha} + O\big((kT)^2\big). \tag{П4.3}$$

Имеем

$$dF_{\beta\alpha} = \frac{\partial^3 F(B^0(x))}{\partial B_\beta \partial B_\alpha \partial B_\gamma}\,dB^0_\gamma(x) = F_{\beta\alpha\gamma}\frac{\partial B^0_\gamma}{\partial x_\delta}\,dx_\delta. \tag{П4.4}$$

Но зависимость $B^0(x)$ обратна зависимости $x = \partial F(A)/A$, следовательно,

$$\partial B^0_\gamma/\partial x_\delta = F^{-1}_{\gamma\delta}. \tag{П4.5}$$

В силу (4) и (5) равенство (3) принимает вид

$$d\Phi = -B^0_\alpha \, dx_\alpha + {}^1/_2 kT F^{-1}_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta\gamma} F^{-1}_{\gamma\delta} \, dx_\delta + O\left((kT)^2\right).$$

Отсюда получаем

$$\partial\Phi/\partial x_\delta = -B^0_\delta(x) + {}^1/_2 kT F^{-1}_{\delta\gamma} F_{\gamma\alpha\beta} F^{-1}_{\alpha\beta} + O\left((kT)^2\right). \tag{П4.6}$$

Обозначая

$${}^1/_2 F^{-1}_{\delta\gamma}(B) \frac{\partial^3 F(B)}{\partial B_\gamma \partial B_\alpha \partial B_\beta} F^{-1}_{\alpha\beta}(B) = u_\delta(B) \qquad \left(F_{\alpha\beta}(B) = \frac{\partial^2 F(B)}{\partial B_\alpha \partial B_\beta}\right), \tag{П4.7}$$

приведем (6) к виду

$$\partial\Phi(x)/\partial x_\alpha = -B^0_\alpha(x) + kT u_\alpha\left(B^0(x)\right) + O\left((kT)^2\right). \tag{П4.8}$$

Определим зависимость $\chi_\alpha(B) = x_\alpha$ как зависимость, обратную $B_\alpha = -\partial\Phi(x)/\partial x_\alpha$. Будем искать ее в виде

$$\chi_\alpha(B) = \partial F(B)/\partial B_\alpha + kT v_\alpha(B) + O((kT)^2), \tag{П4.9}$$

аналогичном (8). Следовательно, справедливо равенство

$$\chi_\alpha(-\partial\Phi/\partial x) = x_\alpha$$

или, если учесть (9),

$$\frac{\partial F}{\partial B_\alpha}\left(-\frac{\partial\Phi(x)}{\partial x}\right) + kT v_\alpha(B^0(x)) + O((kT)^2) = x_\alpha.$$

Подставляя сюда (8), получаем

$$\frac{\partial F}{\partial B_\alpha}(B^0) - \frac{\partial^2 F}{\partial B_\alpha \partial B_\gamma}(B^0)\, kT u_\gamma(B^0) + kT v_\alpha(B^0) + O((kT)^2) = x_\alpha \tag{П4.10}$$

$(B^0 = B^0(x))$. Но $\partial F(B^0(x))/\partial B_\alpha = x_\alpha$ в силу (2), поэтому (10) дает

$$v_\alpha(B) = \frac{\partial^2 F(B)}{\partial B_\alpha \partial B_\gamma} u_\gamma(B)$$

или, если учесть (7),

$$v_\alpha(B) = \frac{1}{2} \frac{\partial^3 F(B)}{\partial B_\alpha \partial B_\beta \partial B_\gamma} F^{-1}_{\beta\gamma}(B).$$

Тем самым функции (9) в выбранном приближении найдены.

Приложение 5. **Анализ степени влияния отдельных членов кинетического уравнения**

Введем обозначения

$$V_{\alpha_1 \ldots \alpha_m,\, \beta_1 \ldots \beta_n} = \frac{\partial^{m+n} V(y,\, B)}{\partial y_{\alpha_1} \ldots \partial y_{\alpha_m} \partial B_{\beta_1} \ldots \partial B_{\beta_n}} \tag{П5.1}$$

при $y = 0$, $B = 0$. Представляя кинетический потенциал $V(y, B)$ в виде ряда Тейлора с коэффициентами (1) и подставляя этот ряд в (5.8), получаем такую форму записи кинетического уравнения:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!\,n!} (kT)^{m-1} \frac{\partial m}{\partial B_{\alpha_1} \ldots \partial B_{\alpha_m}} [V_{\alpha_1 \ldots \alpha_m,\, \beta_1 \ldots \beta_n} B_{\beta_1} \ldots B_{\beta_n} w]. \tag{П5.2}$$

Мы предполагаем, что равновесные средние $\langle B\rangle$ равны нулю. Тогда из равенств $\varkappa_\alpha(0) = 0$ (см. (10.8)) будет вытекать, что величины V_α малы. В асимптотическом приближении, когда

$$V(y, B) = R(y, \partial F(B)/\partial B), \qquad K_\alpha(B) = \varkappa_\alpha(\partial F(B)/\partial B),$$

они равны нулю, поскольку $\partial F(A)/\partial A_\alpha = 0$ при $A = 0$ в силу предполагаемого равенства $\langle B_\alpha\rangle_{\text{рав}} = 0$. Мы считаем, что изображение $R(y, x)$ имеет чисто макроскопический характер, его коэффициенты не зависят от малого параметра kT. Тогда коэффициенты (1) кинетического потенциала будут слабо зависеть от kT. В силу сказанного величины V_α имеют порядок $o(1)$. Более того, используя равенства (11.29) или (11.30), а также (11.2), (11.3), можно убедиться, что

$$V_\alpha = O(kT). \tag{П5.3}$$

Чтобы сделать относительную величину входящих в уравнение (2) членов более наглядной, изменим масштаб переменных B_α, вводя пропорциональные им величины $z_\alpha = B_\alpha/\mu$, где μ — число, конкретизируемое ниже. Подставляя $B_\alpha = \mu z_\alpha$ в (2), получаем

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^m}{m!\,n!}(kT)^{m-1}\mu^{n-m}\frac{\partial^m}{\partial z_{\alpha_1}\ldots\partial z_{\alpha_m}}\times$$
$$\times\left(V_{\alpha_1\ldots\alpha_m,\,\beta_1\ldots\beta_n}z_{\beta_1}\ldots z_{\beta_n}w\right). \tag{П5.4}$$

Чтобы конкретизировать μ, потребуем, чтобы члены с $m = 1$, $n = 1$ и с $m = 2$, $n = 0$ имели одинаковый порядок малости. Отсюда получаем уравнение $1 = kT\mu^{-2}$. Следовательно,

$$\mu = (kT)^{1/2}. \tag{П5.5}$$

Учитывая (5), из (4) получаем

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z_\alpha}\left[\left(\mu^{-1}V_\alpha + V_{\alpha,\,\beta}z_\beta + \frac{\mu}{2}V_{\alpha,\,\beta\gamma}z_\beta z_\gamma + \frac{\mu^2}{6}V_{\alpha,\,\beta\gamma\delta}z_\beta z_\gamma z_\delta\right)w\right] +$$
$$+\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial z_\alpha\,\partial z_\beta}\left[\left(V_{\alpha\beta} + \mu V_{\alpha\beta,\,\gamma}z_\gamma + \frac{\mu^2}{2}V_{\alpha\beta,\,\gamma\delta}z_\gamma z_\delta\right)w\right] -$$
$$-\frac{I}{6}\frac{\partial^3}{\partial z_\alpha\partial z_\beta\partial z_\gamma}\left[(\mu V_{\alpha\beta\gamma} + \mu^2 V_{\alpha\beta\gamma,\,\delta}z_\delta)\,w\right] +$$
$$+\frac{1}{24}\frac{\partial^4}{\partial z_\alpha\partial z_\beta\partial z_\gamma\partial z_\delta}(\mu^2 V_{\alpha\beta\gamma\delta}w) + O(\mu^3). \tag{П5.6}$$

Отсюда видим, что все трехиндексные члены имеют одинаковый порядок μ, а все четырехиндексные — одинаковый порядок μ^2. То же самое можно сказать и о невыписанных в (6) членах: все пятииндексные члены имеют порядок μ^3 и т. д. Занимающий особое положение член V_α/μ в силу (3) имеет порядок μ, т. е. по своей величине должен быть причислен к трехиндексным членам.

Указанные закономерности в уравнении (6) позволяют строить различные приближенные уравнения.

а) Линейное приближение. В данном приближении с погрешностью $O(\mu)$ берется уравнение

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z_\alpha}(V_{\alpha,\,\beta}z_\beta w) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial z_\alpha\,\partial z_\beta}(V_{\alpha\beta}w)$$

или, переходя снова к B,

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial B_\alpha}(V_{\alpha,\,\beta}B_\beta w) + \frac{I}{2}\mu^2 V_{\alpha\beta}\frac{\partial^2 w}{\partial B_\alpha\partial B_\beta}.$$

Сравнивая это уравнение с (3.17) и учитывая порядок величины членов разложения (П5.6), отброшенных для вывода последнего уравнения, видим, что

$$\begin{aligned} &K_\alpha(B) = V_{\alpha,\,\beta}B_\beta + O(\mu^2 V_{\alpha,\,\beta\gamma}z_\beta z_\gamma) = V_{\alpha,\,\beta}B_\beta + O(\mu^2), \\ &K_{\alpha\beta}(B) = kTV_{\alpha\beta} + \mu^2 O(\mu V_{\alpha\beta.\,\gamma}z_\gamma) = kTV_{\alpha\beta} + \mu^2 O(\mu) \end{aligned} \qquad (\text{П}5.7)$$

при $B \sim \mu$. Упрощая произведенные в (7) оценки точности, можно положить

$$K_\alpha(B) = V_{\alpha,\,\beta}B_\beta + O(kT), \quad K_{\alpha\beta}(B) = kTV_{\alpha\beta} + o(kT)$$

при $B \sim \mu$.

б) Линейно-квадратичное приближение. В данном приближении следует в (6) учесть еще члены порядка μ, что дает

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z_\alpha}\left[\left(\mu^{-1}V_\alpha + V_{\alpha,\,\beta}z_\beta + \frac{\mu}{2}V_{\alpha,\,\beta\gamma}z_\beta z_\gamma\right)w\right] + \\ + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial z_\alpha\,\partial z_\beta}[(V_{\alpha\beta} + \mu V_{\alpha\beta,\,\gamma}z_\gamma)\,w] - \frac{1}{6}\frac{\partial^3}{\partial z_\alpha\partial z_\beta\partial z_\gamma}(\mu V_{\alpha\beta\gamma}w).$$

Переходя здесь к переменным B, получаем

$$\begin{aligned} &K_\alpha(B) = V_\alpha + V_{\alpha,\,\beta}B_\beta + {}^1/_2 V_{\alpha,\,\beta\gamma}B_\beta B_\gamma + O(\mu^3), \\ &K_{\alpha\beta}(B) = \mu^2(V_{\alpha\beta} + V_{\alpha\beta,\,\gamma}B_\gamma) + \mu^2 O(\mu^2), \quad K_{\alpha\beta\gamma}(B) = \mu^4 V_{\alpha\beta\gamma} + \mu^4 O(\mu). \end{aligned}$$

при $B \sim \mu$. Отсюда имеем

$$\begin{aligned} &K_\alpha(B) = V_\alpha + V_{\alpha,\,\beta}B_\beta + {}^1/_2 V_{\alpha,\,\beta\gamma}B_\beta B_\gamma + O\left((kT)^{3/2}\right), \\ &K_{\alpha\beta}(B) = [kT(V_{\alpha\beta} + V_{\alpha\beta,\,\gamma}B_\gamma)]\,[1 + O(kT)], \\ &K_{\alpha\beta\gamma}(B) = (kT)^2 V_{\alpha\beta\gamma}\left[1 + O\left((kT)^{1/2}\right)\right]. \end{aligned} \qquad (\text{П}5.8)$$

в) Линейно-квадратично-кубическое приближение. В этом приближении оставляются члены, выписанные в (6). После перехода к переменным B отсюда получим

$$\begin{aligned} &K_\alpha(B) = V_\alpha + V_{\alpha,\,\beta}B_\beta + {}^1/_2 V_{\alpha,\,\beta\gamma}B_\beta B_\gamma + {}^1/_6 V_{\alpha,\,\beta\gamma\delta}B_\beta B_\gamma B_\delta + O(\mu^4), \\ &K_{\alpha\beta}(B) = \mu^2(V_{\alpha\beta} + V_{\alpha\beta,\,\gamma}B_\gamma + {}^1/_2 V_{\alpha\beta,\,\gamma\delta}B_\gamma B_\delta) + \mu^2 O(\mu^3), \\ &K_{\alpha\beta\gamma}(B) = \mu^4(V_{\alpha\beta\gamma} + V_{\alpha\beta\gamma,\,\delta}B_\delta) + \mu^4 O(\mu^2), \\ &K_{\alpha\beta\gamma\delta}(B) = \mu^6 V_{\alpha\beta\gamma\delta} + \mu^6 O(\mu) \end{aligned}$$

при $B \sim \mu$. Следовательно,

$$\begin{aligned} &K_\alpha(B) = V_\alpha + V_{\alpha,\,\beta}B_\beta + {}^1/_2 V_{\alpha,\,\beta\gamma}B_\beta B_\gamma + {}^1/_6 V_{\alpha,\,\beta\gamma\delta}B_\beta B_\gamma B_\delta + O((kT)^2), \\ &K_{\alpha\beta}(B) = kT(V_{\alpha\beta} + V_{\alpha\beta,\,\gamma}B_\gamma + {}^1/_2 V_{\alpha\beta,\,\gamma\delta}B_\gamma B_\delta)\left[1 + O\left((kT)^{3/2}\right)\right], \\ &K_{\alpha\beta\gamma}(B) = (kT)^2(V_{\alpha\beta\gamma} + V_{\alpha\beta\gamma,\,\delta}B_\delta)\,[1 + O(kT)], \\ &K_{\alpha\beta\gamma\delta}(B) = (kT)^3 V_{\alpha\beta\gamma\delta}\left[1 + O\left((kT)^{1/2}\right)\right] \end{aligned} \qquad (\text{П}5.9)$$

при $B \sim \mu$. Из (8), (9) видно, что функции $K_\alpha(B)$ в линейно-квадратичном приближении, а также $K_\alpha(B)$, $K_{\alpha\beta}(B)$ в линейно-квадратично-кубическом приближении требуют большей относительной точности определения: их относительная погрешность должна быть $o(kT)$, в то время как другие функции имеют бóльшую относительную погрешность $O(kT)$ или $O\left((kT)^{1/2}\right)$.

Приложение 6. Спектральные плотности и связанные с ними формулы

1. Определение спектральных плотностей. Если имеются случайные функции $\xi_1(t)$, $\xi_2(t)$, ..., $\xi_r(t)$, то соответствующие случайные спектры определяем формулой

$$\xi_\alpha(\omega) = (2\pi)^{-1/2}\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-i\omega t)\,\xi_\alpha(t)\,dt. \qquad (\text{П}6.1)$$

Это преобразование является унитарным. Предполагая, что случайные процессы стационарны и стационарно-связанны, определяем спектральные плотности $S_{\alpha_1 \ldots \alpha_s}(\omega_1, \ldots, \omega_{s-1})$ формулой

$$\left\langle \xi_{\alpha_1}(\omega_1), \ldots, \xi_{\alpha_s}(\omega_s) \right\rangle = S_{\alpha_1 \ldots \alpha_s}(\omega_1, \ldots, \omega_{s-1})\, \delta(\omega_1 + \cdots + \omega_s). \tag{П6.2}$$

Из (1) вытекают равенства

$$\left\langle \xi_{\alpha_1}(\omega_1), \ldots, \xi_{\alpha_s}(\omega_s) \right\rangle =$$
$$= (2\pi)^{-s/2} \int \exp\left(-i \sum_{\alpha=1}^{r} \omega_\alpha t_\alpha\right) \left\langle \xi_{\alpha_1}(t_1), \ldots, \xi_{\alpha_s}(t_s) \right\rangle dt_1 \ldots dt_s.$$

Пользуясь ими, нетрудно получить, как связаны между собой спектральные плотности и корреляторы во временном представлении:

$$S_{\alpha_1 \ldots \alpha_s}(\omega_1, \ldots, \omega_{s-1}) =$$
$$= (2\pi)^{1-s/2} \int \exp\left(-i \sum_{\alpha=1}^{s-1} \omega_\alpha t_{\alpha s}\right) \left\langle \xi_{\alpha_1}(t_1), \ldots, \xi_{\alpha_s}(t_s) \right\rangle dt_1 \ldots dt_{s-1} \tag{П6.3}$$

($t_{\alpha s} = t_\alpha - t_s$). В частности,

$$S_{\alpha\beta}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t_{12}) \langle \xi_\alpha(t_1), \xi_\beta(t_2) \rangle\, dt_{12}. \tag{П6.4}$$

2. Пространственно-временные спектральные плотности. Когда случайные функции зависят не только от времени, но и от трехмерного радиуса-вектора $\boldsymbol{r}$, случайные спектры определяем так:

$$\xi_\alpha(\boldsymbol{k}, \omega) = (2\pi)^{-2} \int \exp(-i\omega t + i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r})\, \xi_\alpha(\boldsymbol{r}, t)\, dt\, d\boldsymbol{r}. \tag{П6.5}$$

При этом спектральные плотности $S_{\alpha_1 \ldots \alpha_s}(\boldsymbol{k}_1, \omega_1, \ldots, \boldsymbol{k}_{s-1}, \omega_{s-1})$ определяются формулой

$$\left\langle \xi_{\alpha_1}(\boldsymbol{k}_1, \omega_1), \ldots, \xi_{\alpha_s}(\boldsymbol{k}_s, \omega_s) \right\rangle =$$
$$= S_{\alpha_1 \ldots \alpha_s}(\boldsymbol{k}_1, \omega_1, \ldots, \boldsymbol{k}_{s-1}, \omega_{s-1})\, \delta(\boldsymbol{k}_1 + \cdots + \boldsymbol{k}_s)\, \delta(\omega_1 + \cdots + \omega_s).$$

Теперь по аналогии с (3) можно получить соотношения, связывающие спектральную плотность с пространственно-временной корреляционной функцией:

$$S_{\alpha_1 \ldots \alpha_s}(\boldsymbol{k}_1, \omega_1, \ldots, \boldsymbol{k}_{s-1}, \omega_{s-1}) =$$
$$= (2\pi)^{4-2s} \int \exp\left[-i \sum_{\alpha=1}^{s-1} (\omega_\alpha t_{\alpha s} - \boldsymbol{k}_\alpha \boldsymbol{r}_{\alpha s})\right] \times$$
$$\times \left\langle \xi_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1, t_1), \ldots, \xi_{\alpha_s}(\boldsymbol{r}_s, t_s) \right\rangle d\boldsymbol{r}_{1s}\, dt_{1s} \ldots d\boldsymbol{r}_{s-1,\, s}\, dt_{s-1,\, s}.$$

Если здесь положить $s = 2$, то будем иметь

$$S_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}, \omega) = \int \exp[-i(\omega t_{12} - \boldsymbol{k}\boldsymbol{r}_{12})] \langle \xi_\alpha(\boldsymbol{r}_1, t_1), \xi_\beta(\boldsymbol{r}_2, t_2) \rangle\, dt_{12}\, d\boldsymbol{r}_{12}. \tag{П6.6}$$

3. Спектральная плотность пространственных спектров и пространственно-временная спектральная плотность. В случае полей $\xi_\alpha(\boldsymbol{r}, t)$ можно равенством

$$\xi_{\alpha\boldsymbol{k}}(t) = (2\pi)^{-3/2} \int \exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r})\, \xi_\alpha(\boldsymbol{r}, t)\, d\boldsymbol{r}, \tag{П6.7}$$

аналогичным (12.65), определить случайные пространственные спектры для этих полей. Спектрам (7) по аналогии с (4) (при $\alpha \to (\alpha, \boldsymbol{k})$) соответствует спектральная плотность

$$S_{\alpha_1 \boldsymbol{k}_1,\, \alpha_2 \boldsymbol{k}_2}(\omega) = \int \exp(-i\omega t_{12}) \left\langle \xi_{\alpha_1 \boldsymbol{k}_1}(t_1), \xi_{\alpha_2 \boldsymbol{k}_2}(t_2) \right\rangle dt_{12}. \tag{П6.8}$$

Чтобы найти связь между (8) и спектральной плотностью (6), подставим (7) в (8). Это дает

$$S_{\alpha_1 \boldsymbol{k}_1,\,\alpha_2 \boldsymbol{k}_2}(\omega) = (2\pi)^{-3}\int \exp\left(-i\omega t_{12} + i\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{r}_1 + i\boldsymbol{k}_2\boldsymbol{r}_2\right)\times$$

$$\times\left\langle \xi_{\alpha_1}(\boldsymbol{r}_1,\ t_1),\ \xi_{\alpha_2}(\boldsymbol{r}_2,\ t_2)\right\rangle d\boldsymbol{r}_1\, d\boldsymbol{r}_2\, d\omega. \qquad (П6.9)$$

Обозначим

$$\boldsymbol{k}_{12} = \boldsymbol{k}_1 - \boldsymbol{k}_2, \quad \boldsymbol{k}_0 = {}^1/_2\,(\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2), \quad \boldsymbol{r}_{12} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2, \quad \boldsymbol{r}_0 = {}^1/_2\,(\boldsymbol{r}_1 + \boldsymbol{r}_2).$$

Тогда, как легко проверить, будем иметь

$$\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{r}_1 + \boldsymbol{k}_2\boldsymbol{r}_2 = 2\boldsymbol{k}_0\boldsymbol{r}_0 + {}^1/_2\boldsymbol{k}_{12}\boldsymbol{r}_{12}.$$

Подставляя это равенство в (9) и учитывая, что $d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 = d\boldsymbol{r}_0 d\boldsymbol{r}_{12}$, произведем интегрирование сначала по $\boldsymbol{r}_0$. При пространственной однородности флуктуаций этот интеграл становится тривиальным и дает дельта-функцию, поскольку входящий в (9) коррелятор зависит лишь от $\boldsymbol{r}_{12}$ (не зависит от $\boldsymbol{r}_0$). Интеграл же по $\boldsymbol{r}_{12}$ и t_{12} берется при помощи (6). В итоге получаем

$$S_{\alpha\boldsymbol{k}_1,\ \beta\boldsymbol{k}_2}(\omega) = S_{\alpha\beta}\left({}^1/_2\boldsymbol{k}_{12},\ \omega\right)\delta\left(\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2\right). \qquad (П6.10)$$

Здесь вместо $S_{\alpha\beta}({}^1/_2\boldsymbol{k}_{12},\ \omega)$ можно поставить $S_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k}_1,\ \omega)$.

4. Спектральная плотность нестационарных и неоднородных случайных функций. Если процесс $\xi(t)$ не является стационарным, то можно ввести спектральную плотность, зависящую от времени:

$$S_{\alpha\beta}(\omega,\ t_0) = \int \exp(-i\omega t)\left\langle \xi_\alpha(t_0 + t/2),\ \ \xi_\beta(t_0 - t/2)\right\rangle dt. \qquad (П6.11)$$

Это равенство служит обобщением формулы (4) и переходит в нее в случае стационарных процессов. Подставляя в правую часть (11) равенство

$$\langle \xi_\alpha(t_1),\ \xi_\beta(t_2)\rangle = (2\pi)^{-1}\int \exp(i\omega_1 t_1 + i\omega_2 t_2)\langle \xi_\alpha(\omega_1),\ \xi_\beta(\omega_2)\rangle\, d\omega_1\, d\omega_2,$$

вытекающее из (1), и производя замену переменных интегрирования, будем иметь

$$S_{\alpha\beta}(\omega,\ t_0) = (2\pi)^{-1}\int \exp\left[i(\nu - \omega)\,t + i\omega_0 t_0\right]\times$$

$$\times\langle \xi_\alpha(\omega_0/2 + \nu),\ \xi_\beta(\omega_0/2 - \nu)\rangle\, d\omega_0\, d\nu\, dt.$$

Сначала проинтегрируем по t, что даст $\delta(\nu - \omega)$. Интегрируя затем по ν, получаем

$$S_{\alpha\beta}(\omega,\ t_0) = \int \exp(i\omega_0 t_0)\langle \xi_\alpha(\omega_0/2 + \omega),\ \xi_\beta(\omega_0/2 - \omega)\rangle\, d\omega_0.$$

Аналогичным образом можно ввести пространственно-временную спектральную плотность случайной функции, которая является нестационарной и неоднородной. Определением спектральной плотности служит формула

$$S_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},\ \omega,\ \boldsymbol{r}_0,\ t_0) =$$

$$= \int \exp(-i\omega t + i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r})\langle \xi_\alpha(\boldsymbol{r}_0 + \boldsymbol{r}/2,\ t_0 + t/2),\ \xi_\beta(\boldsymbol{r}_0 - \boldsymbol{r}/2,\ t_0 - t/2)\rangle\, d\boldsymbol{r}\, dt. \qquad (П6.12)$$

Пользуясь ею, аналогично предыдущему нетрудно получить, как данная спектральная плотность выражается через коррелятор спектров:

$$S_{\alpha\beta}(\boldsymbol{k},\ \omega,\ \boldsymbol{r}_0,\ t_0) =$$

$$= \int \exp(i\omega_0 t_0 - i\boldsymbol{k}_0\boldsymbol{r}_0)\langle \xi_\alpha(\boldsymbol{k}_0/2 + \boldsymbol{k},\ \omega_0/2 + \omega),\ \xi_\beta(\boldsymbol{k}_0/2 - \boldsymbol{k},\ \omega_0/2 - \omega)\rangle\, d\boldsymbol{k}_0\, d\omega_0. \qquad (П6.13)$$

Приведенным здесь обобщением (11), (12) понятия спектральной плотности на случай нестационарных и неоднородных процессов целесообразно пользоваться, когда нестационарность и неоднородность относительно малы. Это значит, что коррелятор

$$\langle \xi_\alpha (r_0 + {}^1/_2 r,\ t_0 + {}^1/_2 t),\ \xi_\beta (r_0 - {}^1/_2 r,\ t_0 - {}^1/_2 t) \rangle$$

должен значительно медленней меняться при изменении r_0, чем r, и медленней при изменении t_0, чем при изменении t.

Приложение 7. Стохастические уравнения, соответствующие марковскому процессу

1. Уравнение в смысле Ито. Решая записанные для процесса Маркова $y(t)$ стохастические уравнения типа Ланжевена, можно находить соответствующие ему стационарные или нестационарные моменты и корреляторы, одновременные или многовременные.

Стохастические уравнения

$$\dot{y}_\alpha = f_\alpha (y) + \sum_s \sigma_\alpha^{(s)} (y)\, \xi^{(s)} (t) \tag{П7.1}$$

($\xi^{(s)} (t)$ — дельта-коррелированные по времени случайные функции), записанные в смысле Ито, понимаются как предел при $\tau \to 0$ уравнений

$$\tau^{-1} [y_\alpha (t + \tau) - y_\alpha (t)] = f_\alpha (y(t)) + \sum_s \sigma_\alpha^{(s)} (y(t))\, \tau^{-1} \int_t^{t+\tau} \xi^{(s)} (t')\, dt'. \tag{П7.2}$$

Предел уравнений (2) символически можно записать так:

$$\dot{y}_\alpha = f_\alpha (y) + \sum_s [\sigma_\alpha^{(s)} (y)]_{-\mu}\, \xi^{(s)} (t), \tag{П7.3}$$

где $[\ldots]_{-\mu}$ означает сдвиг по времени: $[\sigma (y(t))]_{-\mu} = \sigma (y (t - \mu))$ (μ — малая величина). Если вместо точных дельта-корреляционных процессов берутся аппроксимирующие их δ_ε-коррелированные процессы с ненулевым временем корреляции ε, то μ в (3) должно быть много больше, чем ε, но много меньше, чем время релаксации системы.

Будем считать процессы $\xi^{(s)}(t)$ имеющими нулевое среднее значение и независимыми друг от друга. Тогда их корреляторы будут иметь вид

$$\langle \xi^{(s)} (t) \rangle = 0, \quad \langle \xi^{(s_1)}(t_1),\ \ldots,\ \xi^{(s_n)}(t_n) \rangle = D_n^{(s_1)}\, \delta_{s_1 \ldots s_n} \delta(t_1,\ \ldots,\ t_n), \tag{П7.4}$$

где $n \geqslant 2$, $\delta_{s_1 \ldots s_n} = \delta_{s_1 s_2} \ldots \delta_{s_1 s_n}$, $\delta (t_1,\ \ldots,\ t_n) = \delta (t_{12})\, \delta (t_{13}) \ldots \delta (t_{1n})$. Применяя формулу (3.18) при учете (2) и (4), нетрудно вычислить коэффициенты кинетического уравнения:

$$K_\alpha (y) = f_\alpha (y), \quad K_{\alpha_1 \ldots \alpha_n} (y) = \sum_s D_n^{(s)} \sigma_{\alpha_1}^{(s)} (y) \ldots \sigma_{\alpha_n}^{(s)} (y), \quad n \geqslant 2. \tag{П7.5}$$

Если уравнение (3), вводя обозначение $F_\alpha (y,\ t)$ для флуктуационного члена, записать в виде $\dot{y}_\alpha = f_\alpha (y) + F_\alpha (y_{-\mu},\ t)$, то формулы (5) будут эквивалентны равенствам

$$\langle F_{\alpha_1} (y,\ t_1),\ \ldots,\ F_{\alpha_n} (y,\ t_n) \rangle_y = \\ = \delta (t_1,\ \ldots,\ t_n) \sum_s D_n^{(s)} \sigma_{\alpha_1}^{(s)} (y) \ldots \sigma_{\alpha_n}^{(s)} (y). \tag{П7.6}$$

Здесь $y = \{y_\alpha\}$ мыслятся как фиксированные независимые аргументы. Заметим, что число функций $\xi^{(s)}$ (t) в (1) заранее не оговаривается. Оно должно быть достаточно большим, чтобы при любых фиксированных $K_{\alpha_1 \ldots \alpha_n}(y)$ можно было удовлетворить равенствам (5).

2. Уравнение со стохастическим выражением в симметризованном смысле. Недостатком уравнения (1), рассматриваемого в смысле Ито, является то, что с входящими в него выражениями типа $\sigma(y)\,\xi(t)$ при различных выкладках нельзя обращаться по обычным правилам, пригодным для гладких функций. Это обстоятельство весьма неудобно с практической точки зрения. Обычные правила преобразований при выкладках можно применять к стохастическому уравнению

$$\dot{y}_\alpha = g_\alpha(y) + \sum_s g_\alpha^{(s)}(y)\,\xi(t), \qquad (\text{П}7.7)$$

записанному в симметризованном смысле. При этом уравнение (7) понимается так: сначала мы записываем его для δ_ε-коррелированной аппроксимации процессов $\xi^{(s)}(t)$, а затем в этом уравнении переходим к пределу $\varepsilon \to 0$, что дает уравнение для дельта-коррелированных процессов $\xi^{(s)}(t)$.

Чтобы найти, как коэффициенты $K_{\alpha_1 \ldots \alpha_n}(y)$ выражаются через функции $g_\alpha(y)$, $g_\alpha^{(s)}(y)$, входящие в (7), следует сначала вычислить разность $y - [y]_{-\mu}$. Обозначим

$$\Delta_\alpha(t) = y_\alpha(t) - y_\alpha^0 \qquad (\text{П}7.8)$$

$\left(y_\alpha^0 = y_\alpha(t_0)\right)$. Далее, обозначая правую часть (7) через $\varkappa G(y(t),\ t)$, где $\varkappa$ — формальный малый параметр, из (7) для разности (8) получаем выражения

$$\Delta_\alpha(t) = \varkappa \int_{t_0}^{t} G\,(y\,(t'),\ t')\,dt' = \varkappa \int_{t_0}^{t} dt' \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \frac{\partial^m G}{\partial y^m}(y^0,\ t')\,[\Delta(t')]^m.$$

Подставляя сюда разложение $\Delta_\alpha(t) = \sum\limits_{i=1}^{\infty} \varkappa^i \Delta_\alpha^{(i)}(t)$ и приравнивая члены различных порядков по $\varkappa$, получаем различные приближения:

$$\Delta_\alpha^{(1)}(t) = \int_{t_0}^{t} dt' G_\alpha(y^0,\ t'),\quad \Delta_\alpha^{(2)}(t) = \int_{t_0}^{t} dt' \frac{\partial G_\alpha}{\partial y_\beta}(y^0,\ t')\,\Delta_\beta^{(1)}(t'),$$

$$\Delta_\alpha^{(3)}(t) = \int_{t_0}^{t} dt' \frac{\partial G_\alpha}{\partial y_\beta}(y^0,\ t')\,\Delta_\beta^{(2)}(t') + {}$$
$$+ \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t} dt' \frac{\partial^2 G_\alpha}{\partial y_\beta \partial y_\gamma}(y^0,\ t')\,\Delta_\beta^{(1)}(t')\,\Delta_\gamma^{(1)}(t'), \ldots$$

Используя эти формулы и принимая во внимание, как $\varkappa G$ выражается через $g^{(s)}(y)$, при учете $\Delta^{(1)}$ и $\Delta^{(2)}$ находим

$$y_\alpha(t) - y_\alpha^0 \equiv \Delta_\alpha(t) = \sum_s g_\alpha^{(s)}(y^0) \int_{t_0}^{t} dt' \xi^{(s)}(t') + {}$$
$$+ \sum_{s,\,r} \frac{\partial g_\alpha^{(s)}}{\partial y_\beta}(y^0)\,g_\beta^{(r)}(y^0) \int_{t_0}^{t} dt' \xi^{(s)}(t') \int_{t_0}^{t'} dt'' \xi^{(r)}(t'') + \cdots \qquad (\text{П}7.9)$$

Имеющие порядок $(t - t_0)^2$ и меньшие члены, обусловленные функцией $g_\alpha(t)$ и не влияющие на окончательный результат, здесь опущены.

Будем в (8), (9) полагать $t_0 = t - \mu$. Тогда разность (8), (9) совпадает с $y_\alpha - [y_\alpha]_{-\mu}$. Учитывая (9), а также разложение

$$g_\alpha^{(s)}(y) = [g_\alpha^{(s)}(y)]_{-\mu} + \left[\frac{\partial g_\alpha^{(s)}(y)}{\partial y_\beta}\right]_{-\mu} \Delta_\beta + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 g_\alpha^{(s)}(y)}{\partial y_\beta \partial y_\gamma}\right]_{-\mu} \Delta_\beta \Delta_\gamma + \cdots,$$

приведем уравнение (7) к виду

$$\dot{y}_\alpha = g_\alpha(y) + \sum_s \left[g_\alpha^{(s)}(y)\right]_{-\mu} \xi^{(s)}(t) + \\ + \sum_{s,\,r} \left[\frac{\partial g_\alpha^{(s)}}{\partial y_\beta} g_\beta^{(r)}\right]_{-\mu} \xi^{(s)}(t) \int\limits_{t-\mu}^{t} dt' \xi^{(r)}(t') + \\ + \sum_{srq} \left[\frac{\partial g_\alpha^{(s)}}{\partial y_\beta} \frac{\partial g_\beta^{(r)}}{\partial y_\gamma} g_\gamma^{(q)}\right]_{-\mu} \xi^{(s)}(t) \int\limits_{t_0}^{t} dt' \xi^{(r)}(t') \int\limits_{t_0}^{t'} dt'' \xi^{(q)}(t'') + \\ + \frac{1}{2} \sum_{srq} \left[\frac{\partial^2 g_\alpha^{(s)}}{\partial y_\beta \partial y_\gamma} g_\beta^{(r)} g_\gamma^{(q)}\right]_{-\mu} \xi^{(s)}(t) \int\limits_{t_0}^{t} dt' \xi^{(r)}(t') \int\limits_{t_0}^{t} dt'' \xi^{(q)}(t'') + \cdots \qquad (\text{П7.10})$$

В (10), как и в (3), значения y в правой части берутся в более ранние моменты времени $t - \mu$, нежели ξ, поэтому ξ и y можно считать статистически независимыми друг от друга. Используя эту независимость, нетрудно найти коэффициенты $K_{\alpha_1 \ldots \alpha_n}$ в выбранном приближении. При этом следует учитывать, что вследствие симметрии корреляторов $\left\langle \xi^{(s)}(t_1), \ldots, \xi^{(s)}(t_n)\right\rangle$ по $t_1, \ldots, t_n$ (см. (4)), как для точной, так и для аппроксимационной дельта-функции, должны выполняться равенства

$$\int\limits_{t_1 > t_2 > \cdots > t_n} \delta(t_1, t_2, \ldots, t_n)\, dt_2 \ldots dt_n = (n!)^{-1},$$

если константы $D_n^{(s)}$ считать равными единице. Для приближения (10) получаем формулы

$$K_\alpha(y) = g_\alpha(y) + \frac{1}{2} \sum_s \frac{\partial g_\alpha^{(s)}(y)}{\partial y_\beta} g_\beta^{(s)}(y) + \\ + \frac{1}{6} \sum_s \left(\frac{\partial g_\alpha^{(s)}}{\partial y_\beta} \frac{\partial g_\beta^{(s)}}{\partial y_\gamma} g_\gamma^{(s)} + \frac{\partial^2 g_\alpha^{(s)}}{\partial y_\beta \partial y_\gamma} g_\beta^{(s)} g_\gamma^{(s)}\right) + O\left(K_{\beta\gamma\sigma\rho}\right),$$

$$K_{\alpha\beta}(y) = \sum_s g_\alpha^{(s)}(y)\, g_\beta^{(s)}(y) + \\ + \frac{1}{2} \sum_s \left(\frac{\partial g_\alpha^{(s)}}{\partial y_\gamma} g_\beta^{(s)} + g_\alpha^{(s)} \frac{\partial g_\beta^{(s)}}{\partial y_\gamma}\right) g_\gamma^{(s)} + O\left(K_{\beta\gamma\sigma\rho}\right), \qquad (\text{П7.11})$$

$$K_{\alpha\beta\gamma}(y) = \sum_s g_\alpha^{(s)}(y)\, g_\beta^{(s)}(y)\, g_\gamma^{(s)}(y) + O\left(K_{\beta\gamma\sigma\rho}\right).$$

Можно получить и более точные равенства.

В отличие от (5) в (11) появились дополнительные члены. Если коэффициенты $K_{\alpha_1 \ldots \alpha_n}(y)$ малы и прогрессивно уменьшаются, как это имеет место в случае собственных шумов в физических системах $\left(\text{когда } K_{\alpha_1 \ldots \alpha_n}(y) \sim (kT)^n\right)$, указанные поправочные члены невелики. В первом приближении их можно не учитывать, т. е. не различать, в каком из указанных двух смыслов понимается стохастическое уравнение. При более точном рассмотрении разницу нужно учитывать.

Приложение 8. **Вывод равенства (25.42)**

1. Тождество для функций $\Phi(p_1, \ldots, p_m)$. Функции (25.38) для краткости обозначаем через $\Phi_{1\ldots m}$. Справедливо тождество

$$\sum_{k=1}^{m} \Phi_{k\,(k+1)\,\ldots\,m12\,\ldots\,(k-1)} \exp\left[-i\hbar\beta\left(p_1 + p_2 + \cdots + p_{k-1}\right)\right] = \beta\Phi_{1\,\ldots\,(m-1)}, \tag{П8.1}$$

если $p_1 + p_2 + \ldots + p_m = 0$.

Доказательство. В силу (25.38) имеем

$$\Phi_{k\,\ldots\,m12\,\ldots\,(k-1)} = \int_0^\beta d\lambda_k \int_0^{\lambda_k} d\lambda_{k+1} \ldots \int_0^{\lambda_{m-1}} d\lambda_m \int_0^{\lambda_m} d\lambda_1 \ldots \int_0^{\lambda_{k-2}} d\lambda_{k-1} \exp\left(-i\hbar \sum_{j=1}^{m} \lambda_j p_j\right).$$

Изменяя порядок интегрирования, это равенство можно записать так:

$$\Phi_{k\,\ldots\,m12\,\ldots\,(k-1)} = \int_0^\beta d\lambda_m \int_{\lambda_m}^{\beta} d\lambda_{m-1} \int_{\lambda_{m-1}}^{\beta} d\lambda_{m-2} \ldots \int_{\lambda_{k+1}}^{\beta} d\lambda_k \int_0^{\lambda_m} d\lambda_1 \ldots \int_0^{\lambda_{k-2}} d\lambda_{k-1} \exp\left(-i\hbar \sum_{j=1}^{m} \lambda_j p_j\right). \tag{П8.2}$$

Умножим (2) на $\exp\left(-i\hbar\beta \sum_{j=1}^{k-1} p_j\right)$ и обозначим $\lambda_j + \beta = \lambda_j'$ при $j = 1, \ldots, k-1$. После этого левая часть равенства (1), которую мы обозначим через Z, запишется так:

$$Z = \sum_{k=1}^{m} \int_0^\beta d\lambda_m \int_{\lambda_m}^{\beta} d\lambda_{m-1} \ldots \int_{\lambda_{k+1}}^{\beta} d\lambda_k \int_{\beta}^{\beta+\lambda_m} d\lambda_1' \int_{\beta}^{\lambda_1'} d\lambda_2' \times \ldots$$

$$\ldots \times \int_{\beta}^{\lambda_{k-2}'} d\lambda_{k-1}' \exp\left(-i\hbar \sum_{j=1}^{k-1} \lambda_j' p_j - i\hbar \sum_{j=k}^{m} \lambda_j p_j\right). \tag{П8.3}$$

Используя равенство $p_1 + \ldots + p_m = 0$, выражение в экспоненте можно записать в виде

$$-i\hbar \sum_{j=1}^{k-1} \left(\lambda_j' - \lambda_m\right) p_j - i\hbar \sum_{j=k}^{m} \left(\lambda_j - \lambda_m\right) p_j.$$

Вводя новые переменные интегрирования $\mu_j = \lambda_j' - \lambda_m$ при $j \leqslant k-1$, $\mu_j = \lambda_j - \lambda_m$ при $m > j \geqslant k$, из (3) будем иметь

$$Z = \int_0^\beta d\lambda_m Y, \tag{П8.4}$$

где

$$Y = \sum_{k=1}^{m} \int_0^{\beta-\lambda_m} d\mu_{m-1} \int_{\mu_{m-1}}^{\beta-\lambda_m} d\mu_{m-2} \ldots \int_{\mu_{k+1}}^{\beta-\lambda_m} d\mu_k \int_{\beta-\lambda_m}^{\beta} d\mu_1 \int_{\beta-\lambda_m}^{\mu_1} d\mu_2 \times \ldots$$

$$\ldots \times \int\limits_{\beta-\lambda_m}^{\mu_{k-2}} d\mu_{k-1} \exp\left(-i\hbar \sum_{j=1}^{m-1} \mu_j p_j\right) =$$

$$= \sum_{k=1}^{m} \int\limits_{\beta-\lambda_m}^{\beta} d\mu_1 \int\limits_{\beta-\lambda_m}^{\mu_1} d\mu_2 \ldots \int\limits_{\beta-\lambda_m}^{\mu_{k-1}} d\mu_{k-1} \int\limits_{0}^{\beta-\lambda_m} d\mu_k \int\limits_{0}^{\mu_k} d\mu_{k-1} \times \ldots$$

$$\ldots \times \int\limits_{0}^{\mu_{m-2}} d\mu_{m-1} \exp\left(-i\hbar \sum_{j=1}^{m-1} \mu_j p_j\right). \qquad (П8.5)$$

Обозначим через E_k область интегрирования k-го члена в (5). Нетрудно видеть, что в E_k входят все те точки области E, определенной равенствами

$$\beta > \mu_1 > \mu_2 > \cdots > \mu_{m-2} > \mu_{m-1} > 0,$$

для которых среди чисел μ_1, μ_2, ..., μ_{m-1} имеется $m - k$ чисел, меньших $\beta - \lambda_m$, и $k - 1$ чисел, больших $\beta - \lambda_m$. Каждая точка области E заведомо относится к одной из областей E_1, E_2, ..., E_m. Следовательно, области интегрирования E_k в сумме дают E и из (5) имеем

$$Y = \int\limits_{E} \exp\left(-i\hbar\mu_1 p_1 - \cdots - i\hbar\mu_{m-1} p_{m-1}\right) d\mu_1 \ldots d\mu_{m-1}.$$

В силу (25.38) это означает, что $Y = \Phi(p_1, \ldots, p_{m-1})$. Поэтому после тривиального интегрирования (4) дает (1).

2. Равенство для моментов. Сумму, входящую в (25.42), можно записать так:

$$P_{1 \ldots n}(\Phi_{1 \ldots n}\langle B_1 \cdots B_n\rangle_0) = P_{1 \ldots (n-1)}\left[P_{(1 \ldots n)}(\Phi_{1 \ldots n}\langle B_1 \cdots {}_nB\rangle_0)\right].$$

Но каждый член

$$\Phi_{k\,(k+1) \ldots n12 \ldots (k-1)}\langle B_k B_{k+1} \cdots B_n B_1 B_2 \ldots B_{k-1}\rangle_0$$

суммы $P_{(1 \ldots n)}$ путем применения формулы (16.51) можно привести к виду

$$\Phi_{k\,(k+1) \ldots n12 \ldots (k-1)} \exp\left[-i\hbar\beta\,(p_1 + p_2 + \cdots + p_{k-1})\right]\langle B_1 B_2 \ldots B_n\rangle_0.$$

Используя (1), получаем

$$P_{(1 \ldots n)}\Phi_{1 \ldots n}\langle B_1 \cdots B_n\rangle_0 = \beta\Phi_{1 \ldots (n-1)}\langle B_1 \cdots B_n\rangle_0. \qquad (П8.6)$$

Для вывода (25.42) остается в (6) произвести суммирование $P_{1 \ldots (n-1)}$.

Вместо B_1, ..., B_n в (6) можно взять любые другие операторы D_1, ..., D_n. Наконец, заметим, что в силу (25.30) соответствующее равенство (с операторами D_j) можно записать и в таком виде:

$$P_{(1 \ldots n)} \int\limits_0^{\beta} d\lambda_1 \int\limits_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \ldots \int\limits_0^{\lambda_{n-1}} d\lambda_n \langle[\exp(\lambda_1 \widehat{\mathscr{H}}_0)\,\widehat{D}_1 \exp(-\lambda_1 \widehat{\mathscr{H}}_0) \times \cdots$$

$$\cdots \times [\exp(\lambda_n \widehat{\mathscr{H}}_0)\,\widehat{D}_n \exp(-\lambda_n \widehat{\mathscr{H}}_0)]\rangle_0 =$$

$$= \beta \int\limits_0^{\beta} d\lambda_1 \int\limits_0^{\lambda_1} d\lambda_2 \ldots \int\limits_0^{\lambda_{n-2}} d\lambda_{n-1} \langle[\exp(\lambda_1 \widehat{\mathscr{H}}_0)\,\widehat{D}_1 \exp(-\lambda_1 \widehat{\mathscr{H}}_0)] \times \cdots$$

$$\cdots \times [\exp(\lambda_{n-1} \widehat{\mathscr{H}}_0)\,\widehat{D}_{n-1} \exp(-\lambda_{n-1} \widehat{\mathscr{H}}_0)]\,\widehat{D}_n\rangle_0. \qquad (П8.7)$$

Здесь, как и в (26.1), $\widehat{\mathscr{H}}_0$ — невозмущенный гамильтониан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bernard W., Callen H. B.* Irreversible thermodynamics of nonlinear processes and noise in driven systems. — Rev. Mod. Phys., 1959, v. 31, p. 1017—1044.
2. *Боголюбов Н. Н., Митропольский Ю. А.* Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний. — М.—Л.: Гостехиздат, 1955.
3. *Бочков Г. Н., Ефремов Г. Ф.* Нелинейные флуктуационно-диссипационные соотношения и стохастические модели (учеб. пособие). — Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1980.
4. *Бочков Г. Н., Кузовлев Ю. Е.* К общей теории тепловых флуктуаций в нелинейных системах. — ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 238—247.
5. *Бочков Г. Н., Кузовлев Ю. Е.* Нелинейные стохастические модели осцилляторных систем. — Изв. вузов. Радиофизика, 1978, т. 21, с. 1467—1484.
6. *Бочков Г. Н., Кузовлев Ю. Е.* Флуктуационно-диссипационные соотношения для неравновесных процессов в открытых системах. — ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 1071—1088.
7. *Бочков Г. Н., Кузовлев Ю. Е.* Нелинейные флуктуационно-диссипационные соотношения и стохастические модели в неравновесной термодинамике. — Препринты №№ 138, 139, Горьк. н-и. радиофиз. ин-т, 1980.
8. *Van Kampen N. G.* — Physica, 1957, v. 23, p. 707, 816.
9. Вопросы квантовой теории необратимых процессов./Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича. — М.: ИИЛ, 1961.
10. *Gardiner C. W.* Handbook of stochastic methods. — Berlin, Heidelberg, N. Y., Tokyo: Springer, 1983.
11. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. — М.: Мир, 1973.
12. *Гнеденко Б. В.* Курс теории вероятностей. — М.: Наука, 1969.
13. *Градштейн И. С., Рыжик И. М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. — М.: Наука, 1971.
14. *Де Гроот С.* Термодинамика необратимых процессов. — М.: Гостехиздат, 1956.
15. *Де Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. — М.: Мир, 1964.
16. *Ефремов Г. Ф.* Соотношения симметрии для тензора кроссвосприимчивости. — ЖЭТФ, 1966, т. 51, с. 156—164.
17. *Ефремов Г. Ф.* Флуктуационно-диссипационная теорема для нелинейных сред. — ЖЭТФ, 1968, т. 55, с. 2322—2333.
18. *Ефремов Г. Ф.* Некоторые вопросы теории флуктуаций в нелинейных системах. — Канд. дис., Горький, 1972.
19. *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. — М.: Наука, 1966.
20. *Casimir H. B. G.* On Onsager's principle of microscopic reversibility. — Rev. Mod. Phys., 1945, v. 17, p. 343—350.
21. *Callen H. B., Welton T. A.* Irreversibility and generalized noise. — Phys. Rev., 1951, v. 83, p. 34—40.
22. *Клышко Д. Н.* О некоторых особенностях теплового излучения. — Докл. АН СССР, 1979, т. 244, с. 563—566.
23. *Клышко Д. Н.* Фотоны и нелинейная оптика. — М.: Наука, 1980.
24. *Колмогоров А. Н.* Zur Umkehrbarkeit der statistischen Naturgesetze. — Math. Ann., 1936, Bd 113, S. 766—772.

25. *Крупенников Н. А.* Вычисление четвертого момента равновесных флуктуаций для одномерного термодинамического процесса в нелинейных системах. — Изв. вузов. Радиофизика, 1975, т. 18, с. 383—391.
26. *Kubo R.* Statistical—mechanical theory of irreversible processes. General theory and simple application to magnetic and conduction problems. — J. Phys. Soc. Japan, 1957, v. 12, p. 570—586.
27. *Кузовлев Ю. Е.* Анализ неравновесных тепловых флуктуаций в нелинейных системах и средах на основе обобщенных флуктуационно-диссипационных соотношений. — Канд. дис., Горький, 1980.
28. *Кульбак С.* Теория информации и статистика. — М.: Наука, 1967.
29. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика, ч. 1. — М.: Наука, 1976.
30. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Механика сплошных сред. — М.: Гостехиздат, 1954.
31. *Landauer R.* Entropy changes for steady-state fluctuations. — J. Stat. Phys., 1973, v. 9, p. 351—371.
32. *Левин М. Л., Рытов С. М.* Теория равновесных тепловых флуктуаций в электродинамике. — М.: Наука, 1967.
33. *Леонтович М. А.* Введение в термодинамику. — М.—Л.: Гостехиздат, 1952.
34. *Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П.* Статистическая физика, ч. 2. — М.: Наука, 1978.
35. *Малахов А. Н.* Кумулянтный анализ негауссовых случайных процессов и их преобразования. — М.: Сов. радио, 1978.
36. *Маркус М., Минк Х.* Обзор по теории матриц и матричных неравенств. — М.: Наука, 1972.
37. *Mori H.* Transport, collective motion and Brownian motion. — Progr. Theor. Phys., 1965, v. 33, p. 423—455.
38. *Nyquist H.* Thermal agitation of electric charges in conductors. — Phys. Rev., 1928, v. 32, p. 110—113.
39. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. — М.: Мир, 1979.
40. *Onsager L.* Reciprocal relations in irreversible processes, I, II. — Phys. Rev., 1931, v. 37, p. 405—426; v. 38, p. 2265—2279.
41. *Prigogine I.* Étude thermodynamique des processus irreversible. — Liege: Desoer, 1947.
42. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. — М.: ИИЛ, 1960.
43. *Стратонович Р. Л.* О парадоксе в теории тепловых флуктуаций нелинейных сопротивлений. — Вестн. МГУ, 1960, № 4, с. 99—102.
44. *Стратонович Р. Л.* Флуктуационная термодинамика неравновесных процессов. — ЖЭТФ, 1960, т. 39, с. 1647—1659.
45. *Стратонович Р. Л.* Избранные вопросы теории флуктуаций в радиотехнике. — М.: Сов. радио, 1961.
46. *Стратонович Р. Л.* К термодинамике нелинейных флуктуационно-диссипационных процессов. — Вестн. МГУ. Сер. физ., астрон., 1962, № 5, с. 16—29.
47. *Стратонович Р. Л.* О важнейших соотношениях нелинейной термодинамики необратимых процессов. — Вестн. МГУ. Сер. физ., астрон., 1967, № 4, с. 84—89.
48. *Стратонович Р. Л.* К квантовой нелинейной теории тепловых флуктуаций. — ЖЭТФ, 1970, т. 58, с. 1612—1622.
49. *Стратонович Р. Л.* Флуктуационно-диссипационная термодинамика с временно-четными и временно-нечетными переменными I, II. — Вестн. МГУ. Сер. физ., астрон., 1970, № 5, с. 479—486; № 6, с. 699—705.
50. *Стратонозич Р. Л.* Тепловые шумы нелинейных сопротивлений. — Изв. вузов. Радиофизика, 1970, т. 13, с. 1512—1522.
51. *Стратонович Р. Л.* Тепловые электрические флуктуации в среде с нелинейной проводимостью при условии квазистационарности. — Изв. вузов. Радиофизика, 1973, т. 16, с. 439—448.
52. *Стратонович Р. Л.* О выводе временной необратимости термодинамических процессов из микроскопической обратимости. — ТМФ, 1978, т. 36, с. 74—88.

53. *Стратонович Р. Л.* По поводу обобщенного закона Кирхгофа. — Докл. АН СССР, 1979, т. 245, с. 354—357.
54. *Стратонович Р. Л.* Квадратичные соотношения типа формулы Найквиста. — Докл. АН СССР, 1979, т. 247, с. 86—89.
55. *Стратонович Р. Л.* Кубическое обобщение формулы Найквиста. — Докл. АН СССР, 1980, т. 254, с. 338—342.
56. *Стратонович Р. Л.* Фазовые переходы в неравновесных радиофизических системах. — Изв. вузов. Радиофизика, 1980, т. 23, с. 942—955.
57. *Стратонович Р. Л.* Обобщенный закон Кирхгофа в случае квадратичной и кубической нелинейности. — Докл. АН СССР, 1981, т. 257, с. 83—86.
58. *Стратонович Р. Л.* К марковской флуктуационно-диссипационной теории открытых радиофизических систем. — Изв. вузов. Радиофизика, 1982, т. 25, с. 779—789.
59. *Стратонович Р. Л., Крупенников Н. А.* К кубической (четырехиндексной) теории тепловых шумов в нелинейных сопротивлениях. — Изв. вузов. Радиофизика, 1972, т. 15, с. 1826—1836.
60. *Стратонович Р. Л., Платонов А. А.* Однородное изотропное броуновское движение в линейно-кубическом приближении. — Вестн. МГУ. Сер. физ., астрон., 1972, № 6, с. 671—678.
61. *Стратонович Р. Л., Платонов А. А.* Тепловые флуктуации в нелинейной макроскопической электродинамике. — РЭ, 1973, т. 18, с. 326—334.
62. *Стратонович Р. Л., Платонов А. А.* Об одной модели в нелинейной теории тепловых электрических флуктуаций. — Вестн. МГУ. Сер. физ., астрон., 1973, т. 14, № 3, с. 326—330.
63. *Стратонович Р. Л., Полякова М. С.* Элементы молекулярной физики, термодинамики и статистической физики. — М.: Изд.-во МГУ, 1981.
64. *Стратонович Р. Л., Толстопятенко А. В.* Соотношения марковской нелинейной неравновесной термодинамики при наличии внешних сил. — Вестн. МГУ. Сер. физ., астрон., 1980, т. 21, с. 46—52.
65. *Стратонович Р. Л., Толстопятенко А. В.* Вычисление трехвременных моментов тепловых флуктуаций методами марковской нелинейной неравновесной термодинамики. — Изв. вузов. Радиофизика, 1980, т. 23, с. 956—967.
66. *Стратонович Р. Л., Толстопятенко А. В.* Адмитансные функции и трехвременные моменты в нелинейной неравновесной термодинамике. — Вестн. МГУ. Сер. физ., астрон., 1981, т. 22, с. 15—20.
67. *Стратонович Р. Л., Толстопятенко А. В.* Четвертые моменты тепловых флуктуаций электромагнитного поля в однородной и изотропной нелинейной среде. — РЭ, 1982, т. 26, с. 2185—2190.
68. *Taussky O.* A generalization of a theorem of Lyapunov. — J. Soc. Indust. Appl., Math., 1961, v. 9, p. 640—643.
69. *Терлецкий Я. П.* Статистическая физика. — М.: Высш. шк., 1973.
70. Термодинамика и кинетика биологических процессов. Сборник статей./Под ред. А. И. Зотина. — М.: Наука, 1980.
71. Термодинамика необратимых процессов./Под ред. Д. Н. Зубарева. — М.: ИИЛ, 1962.
72. *Толстопятенко А. В.* Нахождение четырехиндексных функций в марковской нелинейной неравновесной термодинамике. — Изв. вузов. Радиофизика, 1981, т. 24, с. 730—740.
73. *Толстопятенко А. В.* О четвертых моментах флуктуаций в некоторых нелинейных распределенных радиофизических системах. — Вестн. МГУ. Сер. физ., астрон., 1982, т. 23, с. 74—77.
74. *Thom R.* Stabilité structurell et morphogénèse. — N. Y.: Benjamin, 1972.
75. *Феллер В.* Введение в теорию вероятностей и ее приложения, т. 2. — М.: Мир, 1967.
76. Synergetics. — In: Proc. Intern. Workshop on Synergetics, Elmau, 1977./Ed. H. Haken. — Berlin: Springer, 1977.
77. *Haken H.* Synergetics, An Introduction. — Berlin, Heidelberg, N. Y.: Springer, 1978.
78. *Zwanzig R.* Memory effects in irreversible thermodynamics. — Phys. Rev., 1961, v. 124, p. 983—992.

79. *Csiszar I.* Eine Informationtheoretische Ungleichung und ihre Anwendung auf den Beweis der Ergodizität von Markoffschen Ketten. — Magyar Tud. Akad. Mat. Kutato Int. Közl., 1963, Bd. 8, S. 85—108.
80. *Csiszar I.* Information-type measures of difference of probability distributions and indirect observations. — Stud. Sci. Math. Hung., 1967, v. 2, p. 299—318.
81. *Schlögl F.* Stochastic measures in nonequilibrium thermodynamics. — Physical Reports (Review section of Phys. Lett.), 1980, v. 62, p. 267—380.
82. *Эбелинг В.* Образование структур при необратимых процессах: введение в теорию диссипативных структур. — М.: Мир, 1979.
83. *Ebeling W.* Non-equilibrium transitions and stationary probability distribution of stochastic processes. — Phys. Lett. Ser. A, 1978, v. 68, p. 430—432.
84. *Эбелинг В., Энгель-Герберг Г.* Экстремальные принципы и теория катастроф для стохастических моделей нелинейных необратимых процессов. — В сб.: Термодинамика и кинетика биологических процессов. — М.: Наука, 1980.
85. *Эйнштейн А.* О движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц, требуемом молекулярно-кинетической теорией теплоты. Собрание научных трудов, т. 3. — М.: Наука, 1966.
86. *Voss R. F., Clarke J.* — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, p. 42.
87. *Стратонович Р. Л.* Негауссовы свойства фликкер-шума. — ДАН СССР, 1985, т. 280, с. 605 — 609.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ