

Л. Э. ПАРГАМАНИК, А. Л. СУЖСТАНСКИЙ

К ТЕОРИИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕРАВНОВЕСНЫХ СТАЦИОНАРНЫХ СИСТЕМАХ

(Представлено академиком И. М. Лифшицем 11 VII 1972)

1. В теории необратимых процессов, происходящих в равновесных системах под действием внешнего поля, получены весьма общие выражения для величин, характеризующих эти процессы (матрицы реакции, кинетических коэффициентов и т. п.), через фурье-образы корреляционных функций динамических переменных системы, учитывающие пространственную и временную дисперсию в ней (¹⁻³). К ним примыкает флуктуационно-диссипативная теорема Каллена — Велтона (⁴⁻⁶), связывающая эти величины с диссипативными свойствами системы.

Изучение необратимых процессов в неравновесных системах приводит к необходимости вычисления аналогичных кинетических характеристик для таких систем. Как будет показано ниже, существует широкий класс неравновесных состояний, для которых указанные выше величины могут быть вычислены, — класс неравновесных стационарных состояний.

Как известно, требование стационарности, т. е. независимости состояния от времени, приводит к коммутруемости статистического оператора систем с ее гамильтонианом*. Таким образом, статистический оператор произвольного стационарного состояния является произвольной функцией гамильтониана, подчиненной лишь условиям положительной определенности и нормировки. Поэтому стационарное состояние представляет собою смесь собственных состояний гамильтониана с произвольными вероятностями. К ним относятся, например, чистые стационарные состояния, состояния с инверсной заселенностью уровней энергии системы в некоторой части спектра и т. п. Состояние статистического равновесия является наиболее вероятным стационарным состоянием.

2. Рассмотрим макроскопическую систему в объеме V , характеризующую наблюдаемыми $X^a(r)$, $a = 1, 2, \dots, n$, и взаимодействующую с квантованным полем $F^a(r)$ ** . Гамильтониан такой системы $H = H^p + H^f + H^{\text{int}}$, где H^p и H^f — гамильтонианы макроскопической системы и поля, а гамильтониан взаимодействия выберем в виде (⁷)

$$H^{\text{int}} = - \sum_a \int_V X^a(r) F^a(r) dr. \quad (1)$$

Взаимодействие между системой и полем «включим» в момент времени t_0 , выбор которого оказывается в дальнейшем несущественным***. Пусть состояния макроскопической системы и поля в начальный момент t_0 статистически независимы и статистический оператор системы равен $\rho^p \otimes \rho^f$, причем начальное состояние макросистемы мы предположим стационарным: $[H^p, \rho^p] = 0$, а начальное состояние поля — произвольным.

* Именно это свойство, а не равновесность, существенно для вычисления кинетических характеристик.

** Рассмотрение взаимодействия с квантованным полем позволяет получить более полное описание, включающее спонтанные процессы.

*** Ниже мы положим $t_0 = 0$; если выбрать $t_0 = -\infty$, то взаимодействие надо включать адиабатически (³).

Выразим среднее значение наблюдаемой X^a в момент времени $t > 0$ через поле в линейном приближении:

$$\langle X^a(rt) \rangle = \langle X^a(r) \rangle_0 + \sum_b \int_0^\infty dt' \int_V dr' \varphi_{ab}(rt, r't') \langle F^b(r't') \rangle_0; \quad (2)$$

здесь $\langle \dots \rangle_0$ означает усреднение по начальному состоянию ρ^p для макросистемы и ρ^j — для поля, зависящие от времени операторы взяты в представлении взаимодействия, а φ_{ab} — линейная матрица реакции системы на поле. С помощью теории возмущений легко получить

$$\varphi_{ab}(rt, r't') = \frac{i}{\hbar} \theta(t - t') \langle [X^a(rt), X^b(r't')] \rangle_0, \quad (3)$$

что совпадает с результатом полуклассической теории (3).

Введем корреляторы операторов макросистемы и поля в начальных состояниях

$$C_{ab}(rt, r't') = \langle X_a(rt) X_b(r't') \rangle_0, \quad D_{ab}(rt, r't') = \langle F^a(rt) F^b(r't') \rangle_0;$$

для произвольного стационарного состояния и пространственно-однородной системы эти величины, а также φ_{ab} , зависят только от разностей переменных, а фурье-образы $C_{ab}(k, \omega)$ и $D_{ab}(k, \omega)$ корреляторов (т. е. их спектральные плотности) являются эрмитовыми матрицам.

Фурье-образ матрицы реакции, в силу (3), равен

$$\varphi_{ab}(k, \omega) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{C_{ab}(k, \omega') - C_{ba}(-k, -\omega')}{\omega' - \omega - i\delta}; \quad (4)$$

содержащиеся здесь спектральные плотности в состоянии равновесия связаны соотношением

$$C_{ba}(-k, -\omega) = \exp(-\hbar\omega / T) C_{ab}(k, \omega);$$

для произвольного же стационарного состояния эти величины независимы.

Формула (4) обобщает известные формулы Кубо для матрицы реакции на произвольные стационарные состояния. Из (4) следует

$$\varphi_{ab}(k, \omega) - \varphi_{ba}^*(k, \omega) = \frac{i}{\hbar} \{C_{ab}(k, \omega) - C_{ba}(-k, -\omega)\}. \quad (5)$$

В полуклассической теории эта величина определяет диссипативные свойства системы (7); ниже будет показано, что это утверждение верно и для квантовой теории.

Подчеркнем, что равенство (5), связывающее матрицу реакции с диссипативными свойствами системы, выраженными через флуктуации в невозмущенном состоянии, является одной из возможных форм обобщения флуктуационно-диссипативной теоремы Каллена — Велтона на произвольные стационарные состояния.

Симметрия матрицы реакции (4) для произвольного стационарного состояния так же, как и для равновесного, определяется симметрией гамильтониана. Так как матрица реакции определяет кинетические коэффициенты (7, 3), теорема Онсагера об их симметрии справедлива для произвольного стационарного состояния в той же форме и при тех же предположениях, что и для состояния равновесия.

3. Рассмотрим диссипативные свойства макросистемы, вычислив поглощаемую ею в единицу времени энергию поля $Q(t)$. Во втором порядке теории возмущений

$$Q(t) = \frac{2}{\hbar} \text{Im} \int dr dr' \int_0^t dt' D_{ab}(rt, r't') \frac{\partial}{\partial t} C_{ab}(rt, r't'). \quad (6)$$

Рассматривая эту величину при больших t , убеждаемся, что она асимптотически стремится к постоянному пределу, который через фурье-образы корреляторов выражается так:

$$Q = \frac{1}{\hbar} \sum_k \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \omega \sum_{a,b} \{C_{ab}(k, \omega) D_{ab}(-k, -\omega) - C_{ab}(-k, -\omega) D_{ab}(k, \omega)\}. \quad (7)$$

Очевидно, что сумма $(2\pi\hbar)^{-1} \sum_{a,b} C_{ab}(k, \omega) D_{ab}(-k, -\omega)$, положительность которой легко доказывается, имеет смысл плотности вероятности поглощения кванта частоты ω с волновым вектором k ; вторая сумма в (7) имеет аналогичный смысл для излучения.

Для большей конкретности продолжим вычисления для случая поглощения макросистемой энергии фотонов, считая начальное состояние электромагнитного поля стационарным. Макросистема в этом случае характеризуется оператором компоненты плотности тока $j^\mu(r)$, а поле — оператором $\frac{1}{c} A^\mu(r)$, где c — скорость света, A^μ — вектор-потенциал. Введя векторы поляризации $e_{k\lambda}^\mu$, $\lambda = 1, 2$, фотона с волновым вектором, которые в анизотропной среде могут быть комплексными, получим

$$D_{\mu\nu}(k, \omega) = \frac{(2\pi)^2 \hbar}{\omega_k} \sum_{\lambda} \{(n_{k\lambda} + 1) e_{k\lambda}^\mu e_{k\lambda}^{\nu*} \delta(\omega - \omega_k) + n_{k\lambda} e_{k\lambda}^{\mu*} e_{k\lambda}^\nu \delta(\omega + \omega_k)\},$$

где $n_{k\lambda}$ — число фотонов k, λ в начальном состоянии, $\omega_k = ck$.

Для поглощаемой энергии находим

$$Q = 2\pi \sum_{k, \lambda} \{n_{k\lambda} C_\lambda^{(1)}(k, \omega_k) - (n_{k\lambda} + 1) C_\lambda^{(2)}(k, \omega_k)\}, \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} C_\lambda^{(1)}(k, \omega_k) &= \sum_{\mu, \nu} e_{k\lambda}^{\mu*} e_{k\lambda}^\nu C_{\mu\nu}(k, \omega_k), \\ C_\lambda^{(2)}(k, \omega_k) &= \sum_{\mu, \nu} e_{k\lambda}^{\mu*} e_{k\lambda}^\nu C_{\nu\mu}(k, \omega_k). \end{aligned} \quad (8)$$

Из (7) очевидно, что асимптотические значения интенсивностей излучения и поглощения фотонов k, λ определяются спектральными плотностями корреляторов:

$$\begin{aligned} I_{\text{изл}}(k, \lambda) &= 2\pi C_\lambda^{(2)}(-k, -\omega_k) (n_{k\lambda} + 1), \\ I_{\text{погл}}(k, \lambda) &= 2\pi C_\lambda^{(1)}(k, \omega_k) n_{k\lambda}, \end{aligned} \quad (9)$$

причем интенсивность излучения содержит индуцированную и спонтанную часть**.

Из (7) найдем начальную функцию распределения фотонов, при которой асимптотически устанавливается равновесие между процессами излучения и поглощения:

$$n_{k\lambda}^c = \frac{C_\lambda^{(2)}(-k, -\omega_k)}{C_\lambda^{(1)}(k, \omega_k) - C_\lambda^{(2)}(-k, -\omega_k)}. \quad (10)$$

Эта функция определяется только свойствами макросистемы и ее начальным состоянием; для равновесного состояния она переходит в функцию Планка.

* Если в процессах излучения принимают участие сложные частицы (молекулы), то $j^\mu(r) = \sum_s j_s^\mu(r)$, где $j_s^\mu(r)$ — оператор корреляционной плотности тока s -й частицы молекулы (8), свернутый по координатам всех частиц, кроме данной, а суммирование ведется по всем электронам и ионам молекулы.

** Для равновесной системы аналогичные формулы получены в (8).

В теории переноса энергии электромагнитного поля в среде последняя характеризуется излучательной способностью, т. е. интенсивностью спонтанного излучения, равной для стационарного состояния $2\pi C_{\lambda}^{(2)}(-k, -\omega_k)$, и поглощательной способностью, т. е. отношением поглощаемой в единицу времени энергии (за вычетом излученной индуцированно) к спектральной плоскости энергии излучения. Поглощательная способность макросистемы равна, согласно (7),

$$\frac{2\pi}{\hbar\omega_k} \{C_{\lambda}^{(1)}(k, \omega_k) - C_{(2)}^{\lambda}(-k, -\omega_k)\}; \quad (11)$$

отношение излучательной способности к поглощательной равно $\hbar\omega_k n_{kk}^c$, т. е. спектральной плотности энергии поля, при которой процессы излучения и поглощения асимптотически уравниваются. Этот результат напоминает закон Кирхгофа для равновесных состояний, но, в отличие от него, спектральная плотность $\hbar\omega_k n_{kk}^c$ не является универсальной функцией частоты, а зависит от рассматриваемого начального состояния.

Диссипативные свойства макросистемы характеризуются ее поглощательной способностью (11), которая определяется матрицей (5), как это и утверждалось выше. Аналогичный результат может быть получен для гамальтониана (1).

Частный случай изложенной теории — вопрос о возбуждении плазмонов в неравновесной плазме рассмотрен в работе авторов (9).

Следует подчеркнуть, что в настоящей статье рассматривалась макросистема, взаимодействующая с полем, но не с другими телами. Добавление, например, термостата привело бы к возникновению процессов релаксации, которых мы не рассматривали.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
6 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan, 12, 570 (1957). ² Р. Кубо, Сб. Термодинамика необратимых процессов, ИЛ, 1962. ³ Д. Н. Зубарев, Неравновесная статистическая термодинамика, «Наука», 1971. ⁴ H. V. Callen, T. A. Welton, Phys. Rev., 83, 34 (1951). ⁵ H. V. Callen, R. F. Green, Phys. Rev., 86, 702 (1952); 88, 1387 (1952). ⁶ H. V. Callen, M. L. Barash, I. L. Jackson, Phys. Rev., 88, 1382 (1952). ⁷ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, М., 1957. ⁸ Л. Э. Паргаманик, Журн. прикл. спектроскоп., 13, 365 (1970). ⁹ Л. Э. Паргаманик, А. Л. Сукстанский, Аннотация докладов. Конфер. по теории плазмы, Киев, 1971.