А. Н. Лагарьков, В. М. Сергеев, Бесконечно малое каноническое преобразование для получения коэффициента теплопроводности в теории линейного отклика, *ТВТ*, 1973, том 11, выпуск 2, 233–237

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

ТОМ 11 · ВЫПУСК 2

МАРТ — АПРЕЛЬ

1973

МОСКВА

Журнал основан в 1963 году

Выходит 6 раз в год

УДК 536.2

БЕСКОНЕЧНО МАЛОЕ КАНОНИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ В ТЕОРИИ ЛИНЕЙНОГО ОТКЛИКА

А. Н. Лагарьков, В. М. Сергеев

Предлагается бесконечно малое каноническое преобразование, позволяющее получить выражение для коэффициента теплопроводности в теории линейного отклика. Указывается связь преобразования с заменой потенциала стенок «эффективным потенциалом», определяемым естественным образом из теоремы вариала.

Линейная теория реакции, развитая Кубо, позволяет получить выражения для коэффициентов переноса в условиях малой неоднородности в тех случаях, когда возмущающую силу можно представить как малый добавочный член в гамильтониане системы. Для коэффициента электропроводности подобное выражение получено Кубо в работе [1]. Известно, что в случае «термических» возмущений обоснование формул линейного отклика наталкивается на трудности, связанные с тем, что это возмущение не удается записать в виде добавочного члена в гамильтониане. Однако в работе Монтролла [2] на основании результатов Фейнмана показано, как можно с помощью канонического преобразования «создать» в системе поток, соответствующий сдвиговой вязкости и получить возмущающий член в гамильтониане, описывающий течение с не равным нулю тензором сдвига. Л. И. Комаров [3] получил таким же образом выражение для коэффициента объемной вязкости.

В то же время использование канонического преобразования — формальный прием. Физически же потоки в системе появляются в результате взаимодействия частиц со стенками. В данной работе показано, что взаимодействие частиц со стенками в случае, когда характерные времена изменения потоков много больше времени релаксации в системе, может быть учтено по аналогии с теоремой вириала для равновесного случая. Это приводит к замене потенциала стенок «эффективным потенциалом», который определяется естественным образом из теоремы вириала. Рассматривая этот потенциал как добавку к гамильтониану, можно получить выражения типа Кубо для термических коэффициентов переноса и показать эквивалентность данного метода методу канонического преобразования, использованного для получения вязкого потока.

В то же время удается определить эффективный потенциал для потока энергии и указать бесконечно малое каноническое преобразование, позволяющее вывести формулу для коэффициента теплопроводности.

1. Рассмотрим систему из N частиц в объеме V с гамильтонианом

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i>j} V_{ij}(\mathbf{r}) + \Omega,$$

где Ω — потенциал стенок. Как и при выводе теоремы вириала, рассмотрим среднее

$$\left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \frac{\partial \Omega}{\partial \mathbf{r}_i} \right\rangle \text{ и } \frac{1}{m} \left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \frac{\partial \Omega}{\partial \mathbf{r}_i} \mathbf{p}_i \right\rangle.$$

Как показано в [4],

$$\left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \frac{\partial \Omega}{\partial \mathbf{r}_i} \right\rangle = \sum_i \left[\frac{1}{m} \langle \mathbf{p}_i \mathbf{p}_i \rangle \right] - \sum_{i>j} \left\langle (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \frac{\partial v_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} \right\rangle = V \overleftrightarrow{P},$$

$$\frac{1}{m} \left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \frac{\partial \Omega}{\partial \mathbf{r}_i} \mathbf{p}_i \right\rangle = \sum_i \left[\frac{1}{2m^2} \langle p_i^2 \mathbf{p}_i \rangle + \right. \tag{1}$$

$$\left. + \frac{1}{4m} \sum_{j>i} \left\langle \left[v_{ij} I - (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \frac{\partial v_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} \right] (\mathbf{p}_i + \mathbf{p}_j) \right\rangle \right] = V\mathbf{Q},$$

где $\overleftrightarrow{P}$ — тензор напряжений; $\mathbf{Q}$ — вектор потока энергии.

Таким образом, можно рассматривать в (1) $\sum_i \mathbf{r}_i \frac{\partial \Omega}{\partial \mathbf{r}_i}$ и $\sum_i \mathbf{r}_i \frac{\partial \Omega}{\partial \mathbf{r}_i} \mathbf{p}_i$ как потоки импульса и энергии, выраженные через потенциал стенок. Добавим к гамильтониану H потенциал $\varepsilon(t) G(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$, где характерное время изменения $\varepsilon(t)$ много больше времени релаксации в системе. Считая εG малым возмущением, можем решить уравнение Лиувилля для функции распределения f в первом порядке по ε и определить поправку Δf.

Находим

$$\Delta f = \int_{-\infty}^{t} \varepsilon(t') [G H_0] |_{t-t'} f_0 \, dt' + \int_{-\infty}^{t} \varepsilon(t') [G \Omega] |_{t-t'} f_0 dt', \tag{2}$$

где $f_0 = e^{-\beta H}$, $H_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i>j} v_{ij}(r)$; [ ] — скобки Пуассона. Пусть изменение ε происходит адиабатически, тогда оно не может вызвать появление потоков в системе. Если теперь выбрать G так, чтобы $[G\Omega]$ совпадало с выражением для потока импульса или энергии (1), и усреднить выражение для соответствующего потока $J(p, q)$ с помощью Δf из (2), то учитывая равенство среднего потока нулю, получаем

$$\int_{-\infty}^{t} \varepsilon(t') J(p, q) [G H_0] |_{t-t'} f_0 dt' dp dq = \int_{-\infty}^{t} \varepsilon(t') J(p, q) [\Omega G] |_{t-t'} dt' dp dq.$$

Отсюда видно, что в случае адиабатического изменения $\varepsilon(t)$ появление потоков на стенках эквивалентно действию в объеме эффективного потенциала $\varepsilon(t) G$.

Чтобы получить $[\Omega G]$ в виде (1) достаточно использовать в качестве G обычные вириальные функции $G = \sum \mathbf{r}_i \mathbf{p}_i$ для потока импульса,

$$G = \frac{1}{4m} \sum_j \left[p_j^2 \mathbf{r}_j - \sum_{i>j} (\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_i) v_{ij} \right] \tag{3}$$

— для потока энергии.

Теперь формально можно считать, что потоки создаются не на стенках, а внутри объема потенциалом $\varepsilon(t)G(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$. Ниже будет показано, что действие на систему такого потенциала эквивалентно совершению бесконечно малого канонического преобразования. Однако определять явный вид преобразования не всегда просто, так как для этого необходимо решить уравнение Гамильтона — Якоби, которое интегрируется аналитически лишь в немногих случаях. Если же рассматривать бесконечно малые канонические преобразования (б.м.к.п.), то определение явного вида преобразования не представляет труда. В дальнейшем, чтобы подчеркнуть аналогию с методом Фейнмана, будем считать $\varepsilon(t)G(\mathbf{r}_i\mathbf{p}_i)$ производящей функцией б.м.к.п.

2. Рассмотрим производящую функцию бесконечно малого канонического преобразования.

Известно [5], что систему, в которой производится б.м.к.п., можно рассматривать просто как систему с новым гамильтонианом

$$H = H_0 + \varepsilon G.$$

В этом случае изменение фазовых координат системы, вызываемое б.м.к.п., определяется производными от производящей функции

$$\delta\mathbf{r}_i = \varepsilon\frac{\partial G}{\partial\mathbf{p}_i}, \quad \delta\mathbf{p}_i = -\varepsilon\frac{\partial G}{\partial\mathbf{r}_i}. \tag{4}$$

Рассматривая уравнение Лиувилля $\partial f/\partial t = [Hf]$ для системы с гамильтонианом $H_0 + \varepsilon G$, считая εG малым возмущением из-за малости ε, и пользуясь теорией линейного отклика, можно получить выражение для возмущенной функции распределения. Считая, что невозмущенная функция распределения — равновесная, можем получить среднее значение изменения любой функции динамических переменных

$$\langle\Delta J(t)\rangle = \beta\int\limits_{-\infty}^{t}\varepsilon(t')\,dt'\int d\Gamma J\,(t)\,[GH_0]\,|_{t-t'}f_0. \tag{5}$$

Зная вид преобразования координат, который задается производящей функцией εG, можно определить соответствующую термодинамическую силу, усредняя поток, связанный с этой термодинамической силой и используя феноменологические соотношения между средним значением потока и термодинамической силой, найти выражение для коэффициента переноса. В качестве примера получим таким способом коэффициент сдвиговой вязкости. Производящую функцию выберем в виде

$$\varepsilon G = \varepsilon_0\varphi(t)\sum_i\frac{1}{2}(p_{x_i}y_i + p_{y_i}x_i), \ \ \varepsilon = \varepsilon_0\varphi(t), \tag{6}$$

где $\varphi(t)$ — безразмерная функция времени, медленно меняющаяся по сравнению с временем между столкновениями.

Вычислим скобку Пуассона $[GH_0]$. Находим, что

$$F_{xy} = [GH_0] = \sum_i\frac{p_{x_i}p_{y_i}}{m} + \frac{1}{2}\sum_{i>j}\left[(x_i - x_j)\frac{\partial v_{ij}}{\partial y_j} + (y_i - y_j)\frac{\partial v_{ij}}{\partial x_j}\right] \tag{7}$$

совпадает с выражением для потока импульса. Найдем изменение координат за время δt

$$\begin{aligned}\delta x_i &= \varepsilon\,[x_iG]\,\delta t = \frac{1}{2}\varepsilon y_i\delta t,\\ \delta y_i &= \varepsilon\,[y_iG]\,\delta t = \frac{1}{2}\varepsilon x_i\delta t.\end{aligned} \tag{8}$$

Таким образом, бесконечно малые канонические преобразования приводят к изменению скорости частиц

$$\dot{x}_i' = \dot{x}_i + \frac{\delta x_i}{\delta t} = \dot{x}_i + \frac{1}{2}\varepsilon y_i, \quad \dot{y}_i' = \dot{y}_i + \frac{\delta y_i}{\delta t} = \dot{y}_i + \frac{1}{2}\varepsilon x_i. \tag{9}$$

Усредним теперь $\dot{x}_i'$ и $\dot{y}_i'$ с $\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{R})$ и равновесной функцией распределения. Получаем компоненты гидродинамической скорости, появляющиеся ввиду применения канонического преобразования

$$u_x = {}^1/_2\varepsilon Y, \qquad u_y = {}^1/_2\varepsilon X, \tag{10}$$

где X и Y — координаты точки в объеме V. Тензор сдвига в такой системе имеет вид

$$\partial u_x / \partial Y + \partial u_y / \partial X = \varepsilon. \tag{11}$$

Усредняя по формуле (5) величину F_{xy} / V, получаем

$$\langle P_{xy}(t)\rangle = \varepsilon_0 \frac{\beta}{V} \int\limits_{-\infty}^{t} \varphi(t) \langle F_{xy}(t) F_{xy}(t-t')\rangle dt', \tag{12}$$

где P_{xy} — тензор потока импульса, $\langle\ \rangle$ — усреднение по Гиббсу.

Воспользуемся феноменологическим соотношением

$$\langle \hat{P}_{xy}(\omega)\rangle = \hat{\mu}(\omega)\,[\partial u_x / \partial Y + \partial u_y / \partial X](\omega), \tag{13}$$

где μ — коэффициент сдвиговой вязкости. Совершая преобразование Фурье над (12) и подставляя (11) в полученное соотношение, находим зависимость между $\langle \hat{P}_{xy}(\omega)\rangle$ и преобразованием Фурье тензора сдвига. Используя затем (13), получаем коэффициент сдвиговой вязкости

$$\hat{\mu}(\omega) = \frac{\beta}{V} \int\limits_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle F_{xy}(0) F_{xy}(t)\rangle. \tag{14}$$

Следует отметить, что для получения (14) понадобился явный вид не самого канонического преобразования, как например в [2], а только вид б.м. производящей функции, что позволяет вывести выражение для коэффициента теплопроводности, а именно, выбирать производящую функцию в виде

$$\varepsilon G_x = \varepsilon_0 \varphi(t) \left[\frac{1}{2m}\sum_i x_i p_i^2 - \sum_{i>j}(x_i + x_j) v_{ij}\right]. \tag{15}$$

Как и в предыдущем случае

$$\delta x_i = \varepsilon\, [x_i G_x]\, \delta t = \varepsilon \frac{1}{2m} x_i p_{x_i} \delta t.$$

Средняя кинетическая энергия системы, учитывая малость ε, равна

$$K' = \left\langle \sum_i \frac{1}{2m}\left[\left(p_{x_i} + m\frac{\delta x_i}{dt}\right)^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2\right]\delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}) = K_0 + \frac{1}{3}\varepsilon X K_0, \tag{16}$$

где K_0 — кинетическая энергия невозмущенной системы. Отсюда

$$\varepsilon = 3\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial X}, \tag{17}$$

где T — температура, °K.

Вычисляя скобки Пуассона $[G_x H_0]$, находим

$$F_x = \frac{1}{2m^2}\sum_j p_j^2 p_{jx} + \frac{1}{4m}\left[\sum_{e>j}\left(v_{ej} I - (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_e)\frac{\partial v_{ej}}{\partial \mathbf{r}_j}\right)(\mathbf{p}_j + \mathbf{p}_e)\right]_x. \tag{18}$$

Тем же методом, что и для сдвиговой вязкости, но используя вместо (13) закон Фурье

$$Q_x(\omega) = -\varkappa(\omega)\partial T / \partial X(\omega),$$

находим выражение для коэффициента теплопроводности

$$\varkappa(\omega) = \frac{3\beta}{TV}\int_0^\infty e^{i\omega t}\langle Q_x(0)\, Q_x(t)\rangle\, dt.$$

В [2] при выводе формулы для коэффициента вязкости указан явный вид преобразования координат. Заметим, что это преобразование получается интегрированием уравнений (4) с использованием первой из производящих функций (3). Для случая теплопроводности явный вид преобразования указать трудно ввиду сложного вида производящей функции.

Авторы выражают благодарность И. З. Фишеру за обсуждение работы.

Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
6 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Кубо. В сб.: Квантовая теория необратимых процессов. Изд. иностр. лит., 1961.
2. Е. Монтролл. В сб.: Термодинамика необратимых процессов. Изд. иностр. лит., 1962.
3. Л. И. Комаров. Ж. эксперим. и теор. физ., 48, 145, 1965.
4. Р. Айзеншиц. Статистическая теория необратимых процессов. Изд. иностр. лит., 1963.
5. Дж. Лич. Классическая механика, М., 1961.