第18卷 第6期 物理学报 Vol. 18, No. 6
1962年6月 ACTA PHYSICA SINICA June, 1962

关于热的輸运过程的动力学理論*

陈 式 刚

提 要

本文由温度不同之平衡系統引入温度差的概念，以其边界接触作用为微扰，对热的輸运过程进行了动力学的討論．得到了热导系数的准确表示式．对于体积大的均匀系統，所得的公式簡化为 Kubo 的公式．

一

对綫性不可逆过程的輸运系数，Kubo[1] 建立了非常普遍的理論．在这理論中，系統对外場的綫性响应，已公認被很好地討論过了．但是对于热效应，例如热导、扩散等等，由于不能在哈密頓算符中引入确定的微扰項，不能用动力学的方法处理它．Kubo 是利用了 Onsager 的假設与宏观唯象律导出热效应的輸运系数的．Nakajima[2] 进一步討論了这个問題，他的局域平衡的密度矩陣实际上也利用 Onsager 的假設，因此不能将它看作完全动力学的理論．

利用局域平衡假設所得到的結果，不能考虑非局域的关联效应，这种效应可能在低温晶格热导中是重要的．而非动力学的理論，对建立普遍的完善的綫性不可逆过程之統計理論，是一个很大的障碍．近年来綫性不可逆过程之統計理論正在很快完善起来，因此对建立热的輸运过程之动力学理論的要求也更迫切了．

本文試图完全以动力学的方法討論这个問題．温度差的概念通过温度不同的平衡系統而引入，这些系統之間的边界的接触作用作为微扰来处理．因此对一般的系統說来，沒有局域的温度梯度的概念，系統中一点的流将依賴于整个系統与热源的温度．只有在一些特殊情况下，例如对足够大的均匀系統，才能引入等效的温度梯度，同时热的輸运过程的輸运系数就簡化为 Kubo 的已有結果．动力学方法的优点就在于能討論更普遍的情况，并且很容易地給出高次的效应．

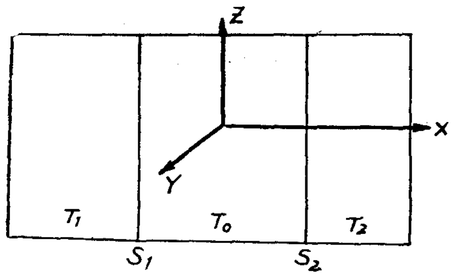
二

为簡单起見，我們将只限于討論化学势为零的系統之热导問題，例如晶格热导問題．对这种系統，其平衡态的密度矩陣除了一归一化因子外，可以写为 $\exp(-\beta H)$．

考虑三个相互接触的系統，其哈密頓算符为 H_0, H_1, H_2，它們是相互交換的．在不考虑边界的接触作用时，它們可以分别处于温度不同的平衡态，設其温度分别为 T_0, T_1, T_2，并且滿足条件：

* 1962年1月15日收到．

$$T_0 \approx T_1 \approx T_2 \gg T_1 - T_0,\ T_2 - T_0, \tag{1}$$



这里“0”系統相当于要考虑其热导的系統，“1”与“2”则相当于热源．以 H_{01} 与 H_{02} 表示边界的接触作用，它将引起系統之間的热交換与趋向平衡．系統的总哈密頓算符可以写为

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_{01} + H_{02}, \tag{2}$$

其中各部分滿足条件：

$$\left.\begin{aligned}&[H_0, H_1] = [H_0, H_2] = [H_1, H_2] = 0,\\&[H_{01}, H_{02}] = [H_{01}, H_2] = [H_1, H_{02}] = 0.\end{aligned}\right\}\tag{3}$$

假設所考虑的三个系統都足够大，则它們的边界作用可以作为微扰来处理，并且其热容量比起 H_0, H_1, H_2 的热容量可以忽略．于是系統的能量守恆条件可以近似地写为

$$[H, H] \doteq [H_0 + H_1 + H_2, H_{01} + H_{02}] = \dot{H}_0 + \dot{H}_1 + \dot{H}_2 = 0. \tag{4}$$

系統的未微扰之平衡态的密度矩陣为

$$\rho = \exp[-\beta_0 H_0 - \beta_1 H_1 - \beta_2 H_2], \quad \beta = 1/KT. \tag{5}$$

按 Kubo 的討論，絕热地引入边界作用，我們可以立刻写出它对 H_{01} 与 H_{02} 的一級微扰項：

$$\Delta_1\rho = i\int_{-\infty}^{0} dt\, e^{-i(H_0+H_1+H_2)t}\ [H_{01} + H_{02}, \rho] e^{i(H_0+H_1+H_2)t}, \tag{6}$$

引用定义

$$\rho(\lambda) = \exp\lambda[-\beta_0 H_0 - \beta_1 H_1 - \beta_2 H_2] \tag{7}$$

并考虑到(4)之近似关系，(6)可以改写为

$$\Delta_1\rho = \int_{-\infty}^{0} dt\, e^{-i(H_0+H_1+H_2)t}\ \rho\int_0^1 d\lambda\,\rho^{-1}(\lambda)\ (\Delta\beta_1\dot{H}_1 + \Delta\beta_2\dot{H}_2)\rho(\lambda)e^{i(H_0+H_1+H_2)t}, \tag{8}$$

其中

$$\Delta\beta_1 = \beta_1 - \beta_0,\ \Delta\beta_2 = \beta_2 - \beta_0.$$

利用能量守恆定律，可以将 $\dot{H}_1$ 与 $\dot{H}_2$ 表示为能量流密度的表面积分．設 $\mathbf{Q}(\mathbf{x})$ 为 $\mathbf{x}$ 处之能量流密度，s_1 为 0 与 1 系統之界面，s_2 为 0 与 2 系統之界面，面之法綫方向由 0 系統向外为正的，则

$$\dot{H}_1 = \int_{s_1}\mathbf{Q}(x')\,d\mathbf{s}(x'),\quad \dot{H}_2 = \int_{s_2}\mathbf{Q}(x')\,d\mathbf{s}(x'). \tag{9}$$

利用表面积分(9)，能将(8)写为更一般的式子：

$$\Delta_1\rho = \int_{-\infty}^{0} dt\, e^{-i(H_0+H_1+H_2)t}\ \rho\int_0^1 d\lambda\,\rho^{-1}(\lambda)\oint\Delta\beta(x')\mathbf{Q}(x')\cdot d\mathbf{s}(x')\rho(\lambda)e^{i(H_0+H_1+H_2)t}, \tag{10}$$

它可以理解为 0 系統与許多温度不同的热源接触，因而 $\Delta\beta(x') = \beta(x') - \beta_0$ 可以是 x' 的任意函数情况下的一級微扰項(在实际上，由于热源占有一定的表面，$\Delta\beta(x')$不是 x' 的連續函数)．$\oint d\mathbf{s}$ 应理解为对所有的界面积分，$\Delta\beta$ 是界面二边系統之 β 差．

我們所感兴趣的是 0 系統的量对温度差的綫性响应．这些量的算符与 H_1 与 H_2 是交換的，因此在求它們的平均值时，通过求 Spur 之輪換不变，1 与 2 系統的量都自相抵消．在这种情况下，可以利用約化了的 0 系統之等效密度矩陣綫性响应項：

$$\Delta_1\rho_0 = \int_{-\infty}^{0} dt\, e^{-iH_0 t}\,\rho_0\int_0^{\beta_0}\frac{d\lambda}{\beta_0}\oint\Delta\beta(x')\mathbf{Q}(x', -i\hbar\lambda)\,d\mathbf{s}(x')\,e^{iH_0 t}, \tag{11}$$

其中

$$\rho_0 = e^{-\beta_0 H_0}, \ \mathbf{Q}(x', -i\hbar\lambda) = e^{\lambda H_0}\mathbf{Q}(x')e^{-\lambda H_0},$$

这里$\oint d\mathbf{s}$是对包围 0 系統之边界表面积分．在(10)式中$\mathbf{Q}(x')$是通过边界处的能量流密度，它应該給出 0 系統的綫性响应，同时也給出热源的綫性效应．这时 $\mathbf{Q}(x')$ 是相应总的哈密頓算符 (1) 之能量流密度．但是在(11)式中，它是 0 系統的等效密度矩陣，作为一种近似，可以忽略温度差以外的任何边界效应．因此其中 $\mathbf{Q}(x')$ 可以是相应于哈密通 $H_0 +$ $+ H_1 + H_2$ 的在 0 系統边界处的能量流密度算符．在这种相应的近似下，H_0 是守恆的，由能量守恆定律：

$$\dot{H}_0 = \oint \mathbf{Q}(\mathbf{x}') \cdot d\mathbf{s}(\mathbf{x}') = 0, \tag{12}$$

于是(11)中的 $\Delta\beta(x') = \beta(x') - \beta_0$ 可以改写为 $\beta(x')$，这样一来，(11) 中所有的算符只与 0 系統有关了．去掉(11)中的 0 指标，变換一下对 t 的积分，就得到所需的密度矩陣綫性响应項的最后表达式：

$$\Delta_1\rho = \int_0^\infty dt\ e^{iHt}\rho\int_0^\beta \frac{d\lambda}{\beta}\oint \beta(x')\,\mathbf{Q}(x', \quad \lambda)\,d\mathbf{s}\,e^{-iHt}, \tag{13}$$

由(13)式給出的能量流密度平均值为

$$\langle Q_i(x)\rangle = \int_0^\infty dt\int_0^\beta \frac{d\lambda}{\beta}\oint ds_j(x')\,\beta(x')\,\langle Q_j(x', -i\hbar\lambda)\,Q_i(x,t)\rangle_0, \tag{14}$$

($\langle\cdots\rangle_0$ 表对平衡系綜求平均) 它不能簡单地写成通常的局域形式 $Q_i = -\kappa_{ij}\nabla_j T$ (其中 κ_{ij} 为热导率张量)．虽然在形式上，可以将(14)中的表面积分用高斯定理变成体积分，并包含温度梯度，但这时局域的温度梯度是沒有实际意义的．而且可以想象对于非均匀的、有长程关联效应的系統，实际上 $Q_i = -\kappa_{ij}\nabla_j T$ 的关系是不会成立的．在第四节中将証明，在特殊情况下由于能量流守恆，(14)可以簡化为通常的 Kubo 的公式．

三

在前节中，我們只討論了边界微扰的一次項，而通常热导綫性过程所要求的是温度差的一次項，这二者并不等价，对边界的高次微扰可能会給出其他的温度差的一次效应．此外，我們还作了(4)之假設，它对結果的影响还不清楚．在本节中将分析微扰的高次項，并証明在忽略边界效应时(13)式給出准确的温度差的一次过程的表示式．

先来討論微扰級数的一般結构．若設

$$H_I(t) = \exp[-i(H_0 + H_1 + H_2)t](H_{01} + H_{02})\exp[i(H_0 + H_1 + H_2)t],$$

則由 H_I 引起的密度矩陣变化为

$$\Delta\rho = \sum_{K=1}^\infty i^K\int_{-\infty}^0 dt_1\int_{-\infty}^{t_1} dt_2\cdots\int_{-\infty}^{t_{K-1}} dt_K[H_I(t_1), [H_I(t_2), \cdots[H_I(t_K), \rho]\cdots]]. \tag{15}$$

若条件(4)成立，可以利用(10)式：

$$\Delta\rho = \sum_{K=1}^\infty i^{K-1}\int_{-\infty}^0 dt_1\int_{-\infty}^{t_1} dt_2\cdots\int_{-\infty}^{t_{K-1}} dt_K[H_I(t_1), [H_I(t_2), \cdots[H_I(t_{K-1}), \rho\ \times$$
$$\times\int_0^1 d\lambda\rho^{-1}(\lambda)\oint \Delta\beta(x')\,\mathbf{Q}(x', t_K)d\mathbf{s}\,\rho(\lambda)]\cdots]. \tag{16}$$

对K級微扰，我們要計算$\rho\,\rho^{-1}(\lambda)\,\mathbf{Q}\,\rho(\lambda)$与$H_{01}+H_{02}$的$K-1$重交換式，它是包含$H_{01}+H_{02}$分別与$\rho$, $\rho^{-1}(\lambda)$, $\mathbf{Q}$, $\rho(\lambda)$的交换式之积的和．当条件(4)成立时，$H_{01}+H_{02}$与ρ, $\rho^{-1}(\lambda)$, $\rho(\lambda)$的交换子都正比于温度差的一次項．对K級微扰中只包含这类交換子的項，在得到(13)式所作的同样近似下，将給出温度差的K級貢献，并且不包含任何其他的边界效应．K級微扰的其他項至少包含一个$H_{01}+H_{02}$与$\mathbf{Q}$的对易子，它們是温度差的一級項至$K-1$級項．在前面同样的近似下，它們至少包含非温度差的边界效应的一次項．可以用其平均值来估計一下其数量級．假設对$\rho+\Delta\rho$的平均近似地可以用$\rho+\Delta_1\rho$来估計(若这样得出的$\Delta\rho$中其他項都比$\Delta_1\rho$小得多，这假設就是自洽的)，在下节中将証明对$\rho+\Delta_1\rho$之平均存在关系式：

$$\left\langle \oint \Delta\beta(x')\,\mathbf{Q}(x')\,d\mathbf{s}\right\rangle \sim \nabla T\cdot\int\langle\mathbf{Q}\rangle\,dv, \tag{17}$$

其中$\langle Q\rangle$对坐标説是一常数．在同样的近似程度內，可以認为

$$\left\langle \oint \Delta\beta(x')\,[H_{01}+H_{02},\,\mathbf{Q}(x')]\,d\mathbf{s}\right\rangle \sim \nabla T\int[\mathscr{H}_{01}(x')+\mathscr{H}_{02}(x')]\,\langle\mathbf{Q}\rangle\,dv, \tag{18}$$

$\mathscr{H}_{01}(x)$与$\mathscr{H}_{02}(x)$表H_{01}与H_{02}之密度，它們只在边界处不为零．因此只要$[H_{01}+H_{02},\,\mathbf{Q}(x')]$沒有奇异行为，(18)和(17)之比的数量級相当于边界层的体积与系統的整个体积之比．所以对于一个体积足够大的系統，非温度差的边界效应完全可以忽略．初看起来，似乎这結果是很奇怪的，因为(17)与(18)都同样是表面积分，都属于边界效应，怎么会有这样大的差別？由第四节的討論可以看到，这是能量流守恆的結果．

在得到(16)与上面的討論中还利用了(4)式与把边界上的$\mathbf{Q}$以系統內边界处的$\mathbf{Q}$来代替的近似．可以由討論(18)式之同样的理由，認为这些近似对于体积足够大的系統是成立的．因此(13)是系統对温度差的綫性响应之准确的表达式．

动力学方法的优点还在于它很容易給出高次效应，例如使我們有可能直接討論热电与热磁效应．在这里我們只写出温度差的二級响应項，它能由上面的討論直接得到

$$\begin{aligned}\Delta_2\rho = {} & \int_{-\infty}^{0}dt\int_{-\infty}^{t}dt'\rho\int_0^\beta\frac{d\lambda}{\beta}\oint\beta(x)\,\mathbf{Q}(x,\,t-i\hbar\lambda)\,d\mathbf{s}\,\times\\ & \times\int_0^\beta\frac{d\lambda'}{\beta}\oint\beta(x')\,\mathbf{Q}(x',\,t'-i\hbar\lambda')\,d\mathbf{s}'+\int_{-\infty}^{0}dt\int_{-\infty}^{t}dt'\rho\int_0^\beta\frac{d\lambda}{\beta}\int_0^\lambda\frac{d\lambda'}{\lambda}\oint\beta(x)\,d\mathbf{s}\\ & \oint\beta(x')\,d\mathbf{s}'\,[\mathbf{Q}(x,\,t-i\hbar\lambda),\,\mathbf{Q}(x',\,t'-i\hbar\lambda')],\end{aligned} \tag{19}$$

它比由 Kubo 的一次項按外場响应形式的直接推广要复杂得多．对于下节討論的均匀系統情况，可以将它加以簡化，在本文中不打算对它作詳細討論．

四

第二节得到的公式(14)与 Kubo 的結果是难以直接比較的．在那里不能引入温度梯度的概念，而且也不容易看出它是否会在系統內的任意点都会产生能量流．(14)式之表面积分的形式很易使人認为只在边界处才会有能量流．現在以第二节中 0、1、2 三系統之間的热导为例来討論(14)所含的具体意义．設系統在y, z方向是无限的，x方向的綫度也足够大，界面 1 与 2 都平行于yz面．因此若系統是均匀的、則对系統內大部分区域

之物理量是有平移不变性的.

对于这样一个系統，能量守恆条件(12)可以写成

$$\int_{s_1} \mathbf{Q} \cdot d\mathbf{s} = -\int_{s_2} \mathbf{Q} \cdot d\mathbf{s},$$

所以(14)的表面积分能够改写为

$$\oint d\mathbf{s}(x')\, \beta(x')\, \langle \mathbf{Q}(x', \quad \lambda)\, \mathbf{Q}(x, t)\rangle_0 =$$

$$= (\beta_1 - \beta_2)\int_{s_1} d\mathbf{s}(x')\, \langle \mathbf{Q}(x', -i\hbar\lambda)\, \mathbf{Q}(x, t)\rangle_0, \tag{20}$$

它只是一个在与 yz 面平行的平面上的积分. 若能証明(14)之結果与这个面的位置无关，那么上面提出的問題都解决了. 显然，利用能量流守恆条件可能做到这一点，为此要想法将(14)中对时間的积分改作由 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的积分.

容易証明 $\int_0^\beta d\lambda\, \langle Q_i(x', -i\hbar\lambda)\, Q_i(x, t)\rangle_0$ 是时間反演不变的，这可以在以其橢球主軸为軸的坐标中进行. 在这坐标中，它只保留对角部分 $\int_0^\beta d\lambda\, \langle Q_i(x', -i\hbar\lambda)\, Q_i(x, t)\rangle_0$. 利用系統的平移不变性，插入中間态并完成对 λ 的积分，能够将它展开为

$$\sum_{mn} |\langle m|Q_i|n\rangle|^2 \frac{e^{-\beta E_m} - e^{-\beta E_n}}{E_m - E_n} e^{i(\mathbf{P}_n - \mathbf{P}_m)(\mathbf{x}-\mathbf{x}') - i(E_n - E_m)t}, \tag{21}$$

$|m\rangle$, $|n\rangle$ 为系統哈密頓算符与总动量算符的共同本征态 E_m, $\mathbf{P}_m$ 为其相应的本征值. 由时間反演不变，每一 E_n 至少是二度退化的，它相应于 $\pm \mathbf{P}_n$ 状态. 在(21)中相应每一 E_n 要对 $\pm \mathbf{P}_n$ 求和，因此当时間改号时相应地交換 m 与 n，結果整个式子在形式上仍然不变. 事实上这个时間反演不变性是 Onsager 倒逆关系的一个特殊情况. 由此(14)中对时間的积分可以改为由 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的积分：

$$\langle Q_i(x)\rangle = \frac{1}{2\beta}\int_{-\infty}^{\infty} dt \int_0^\beta d\lambda\, (\beta_1 - \beta_2)\int_{s_1} d\mathbf{s}(x')\, \langle \mathbf{Q}(x', -i\hbar\lambda)\, \mathbf{Q}_i(x, t)\rangle_0, \tag{22}$$

用能量流守恆原理：

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{s_1} d\mathbf{s} \cdot \mathbf{Q}(x', t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{\text{任一平行平面}} d\mathbf{s} \cdot \mathbf{Q}(x', t), \tag{23}$$

可以将(22)之面积分化成体积分，并最后又将对时間的积分改作 0 到 $+\infty$，得到.

$$\langle Q_i(x)\rangle = \frac{1}{\beta}\nabla_x\beta \int_0^\infty dt \int_0^\beta d\lambda \int dv\, \langle Q_x(x', -i\hbar\lambda)\, Q_i(x, t)\rangle_0, \tag{24}$$

其中 $\nabla_x\beta$ 等于 $\beta_1 - \beta_2$ 除以 x 方向系統之长度. (24)式表明当系統足够大时 $\langle Q_i(x)\rangle$ 与 x 无关，并且可以写成为通常的热导的公式：

$$Q_i = -\kappa_{ij}\nabla_j T, \tag{25}$$

其中

$$\kappa_{ij} = \frac{1}{T}\int_0^\infty dt \int_0^\beta d\lambda \int dv'\, \langle Q_i(x', -i\hbar\lambda)\, Q_i(x, t)\rangle_0, \tag{26}$$

这就是 Kubo 的热导率公式.

(25)与(26)类型的式子只有对热流才能导出. 对于其他量的平均值，例如粒子流的平均值，由于相应的关联函数沒有时間反演不变，(25)与(26)类型的式子不能簡单地成

立．不过这时要注意到，当不存在磁場时关联函数是一实数．明显地利用这一点，对于任意一个量 A，用相应的(21)之展开式，容易看到

$$\int_0^\infty dt \int_0^\beta d\lambda \, \langle Q_i(x', -i\hbar\lambda) \, A_i(x,t) \rangle =$$

$$= \int_{-\infty}^0 dt \int_0^\beta d\lambda \, \langle Q_i(x', -i\hbar\lambda) \, A_i(x, t) \rangle, \tag{27}$$

在这种情况下，对任何一个量的輸运系数都得到与 Kubo 的公式一致的結果．而等效的密度矩陣可以写为

$$\Delta_1\rho = -\frac{1}{T} \nabla T \int_0^\infty dt \, e^{+iHt} \rho \int_0^\beta d\lambda \int dv' \, \mathbf{Q}(x', -i\hbar\lambda) \, e^{-iHt}, \tag{28}$$

于是我們看到，对于一个均匀系統，在这特殊情况下，在系統內形成了常数的温度梯度，而这个梯度产生了恆定的輸运过程，$\rho + \Delta_1\rho$ 是与 H 准确地交换的．

总結上面的討論，可以看出能够将本文的方法用于化学势不为 0 的系統的热效应問題以及通过边界发生的化学反应問題．对于不属于平衡系統之接触产生的輸运过程，則不能应用．但是对于絕大部分情况，决定于系統微观結构的輸运系数是与宏观的安排无关的．因此本文至少在对 Kubo 的假設适用的与更广泛的范围內解决了这問題．

工作过程中經于渌，霍裕平，李蔭远等同志討論与指正，謹在此表示感謝．

参　考　文　献

[1] Kubo, R., *J. Phys. Soc. Japan*, **12** (1957), 570, 1203.
[2] Nakajima, S., *Prog. Theor. Phys.*, **20** (1958), 948.

ON THE DYNAMICAL THEORY OF HEAT TRANSPORT PROCESS

Chen Shi-kang

Abstract

In this article a dynamical theory of the heat transport process is developed. The concept of temperature difference between subsystems is introduced through the temperatures when they are disconnected and each of them is in equilibrium; we then treat the interaction between two subsystems as a perturbation. The rigorous expression of the coefficient of heat conductivity is obtained. For a large and uniform system, it is reduced to Kubo's formula.