РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК * УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ

И. И. Ляпилин
В. П. Калашников

НЕРАВНОВЕСНЫЙ СТАТИСТИЧЕСКИЙ ОПЕРАТОР

и его приложения к кинетике парамагнитных явлений в проводящих кристаллах

ЕКАТЕРИНБУРГ * 2008

УДК 519.248. 537.31.001.538.114

Ляпилин И.И., Калашников В.П. **Неравновесный статистический оператор и его приложения к кинетике парамагнитных явлений в проводящих кристаллах**. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. ISBN 5-7691-1959-4

Данная монография посвящена изложению с единой точки зрения современной теории неравновесных процессов и выявлению связи различных методов между собой. Излагаемый подход позволяет получить описание широкого круга неравновесных систем с помощью единого метода, показать эквивалентность и взаимную связь целого ряда широко распространенных методов теории неравновесных процессов (методы Ван-Хова, Пригожина, Цванцига и различные варианты метода неравновесного статистического оператора). Изложены простые и удобные формы теории возмущений для неравновесных статистических операторов и уравнений переноса. Рассмотрены различные практические применения данного метода. Большинство рассмотренных вопросов в предлагаемой монографии является новыми.

Книга предназначена для научных работников, специализирующихся в области теоретической и математической физики. Она может быть использована преподавателями, аспирантами и студентами физико-технических вузов в качестве дополнительного пособия по курсам физики твердого тела и отдельным ее разделам.

О т в е т с т в е н н ы й редактор
академик **Ю. А. Изюмов**

Р е ц е н з е н т
доктор физико-математических наук **Н.Г. Бебенин**

ISBN 5-7691-1959-4

$$\text{Л}\,\frac{54(08)-41}{8\text{П}6(03)1998}\,\text{ПВ}-2008$$

Глава 1

Уравнение Лиувилля и сокращенное описание неравновесных состояний

1.1. Развитие идеи сокращенного описания в методах неравновесной статистической механики

Статистическая механика неравновесных процессов есть обобщение и дальнейшее развитие идей равновесной статистической механики. Она является сравнительно молодой и развивающейся областью науки в отличие от равновесной статистической механики, хорошо разработанной теории, основы которой заложены еще в начале прошлого века Гиббсом [24]. Метод Гиббса дает универсальные функции распределения по координатам и импульсам всех частиц системы для различных физических условий /ансамбли Гиббса/ и позволяет получить рациональное обоснование термодинамики опираясь на динамику молекул. В своей монографии [24] Гиббс ставил перед собой лишь эту задачу. Позднее метод Гиббса был применен для вычисления термодинамических функций реальных газов и стал основой статистической термодинамики как классической, так и квантовой.

Основоположником теории неравновесных процессов является Л.Больцман [19]. Более века назад ему удалось построить для функции распределения по координатам и импульсам одной частицы (одночастичной функции распределения) кинетическое уравнение, ныне носящее его имя. При построении кинетического уравнения Больцман рассматривал два механизма изменения функции распределения – динамический процесс инерциального движения молекул и стохастический процесс столкновений, причем эти процессы рассматривались им как независимые. Больцман полностью пренебрегал возможной корреляцией между парами сталкивающихся молекул, выдвигая тем самым гипотезу молекулярного хаоса, и считал газ настолько разреженным, что можно пренебречь влиянием тройных и высших столкновений. Подход Больцмана вполне оправдал себя для газов малой плотности и послужил основой для теории переноса в газах. Методы решения кинетического уравнения Больцмана были разработаны в начале двадцатого века Чепменом и Энскогом [125].

Метод кинетического уравнения Больцмана обладает значительно меньшей общностью по сравнению с методом Гиббса и применим лишь к газам достаточно малой плотности или со слабым взаимодействием между частицами. В связи с этим возникают два рода проблем: обобщение уравнения Больцмана для газов более высокой плотности, избегая больцмановской слишком жесткой формулировки гипотезы молекулярного хаоса [8, 13]; поиски более общего метода, подобного методу Гиббса, применимого к системам с большей плотностью и сильным взаимодействием, в частности к жидкостям, который мог бы служить теоретической основой для термодинамики неравновесных процессов, подобно тому как метод Гиббса служит основой для равновесной термодинамики.

Частным случаем кинетического уравнения является уравнение Фоккера–Планка для функции распределения частицы, взаимодействующей с большой системой, находящейся в статистическом равновесии. Теория стохастических процессов [123] дала возможность вывести из очень вероятностных соображений уравнение Фоккера–Планка для функции распределения системы, находящейся под влиянием случайных воздействий. При этом вероятность перехода предполагалась заданной, а не вычислялась из первых принципов.

Динамический подход к выводу уравнения Фоккера–Планка впервые удалось осуществить в 1939 г. Н.М. Крылову и Н.Н. Боголюбову в работе [85], которая, по существу, положила начало новому направлению в статистической механике [14]. Рассматривая проблему малых возмущений системы из большого числа осцилляторов, они вывели для функции распределения осцилляторов по переменным действия уравнение Фоккера – Планка, коэффициенты которого определяются явно как корреляционные функции действующих на осцилляторы обобщенных сил. Авторам удалось получить стохастическое уравнение в котором, как и в уравнении Больцмана, вероятность перехода не задавалась извне, а определялась динамикой системы. Хотя этот результат был получен для специальной модели, он имеет /как было выяснено в дальнейшем/ общий характер. Подобные соотношения между кинетическими коэффициентами и корреляционными функциями, впоследствии получившие название флуктуационно-диссипационных теорем, имеют фундаментальное значение для неравновесной статистической механики.

Для получения необратимого уравнения Фоккера–Планка из уравнения Лиувилля Н.М. Крылов и Н.Н. Боголюбов применили операцию усреднения уравнений по макроскопически малому промежутку времени, что аналогично методу усреднения по быстрым движениям в нелинейной механике, который был разработан ранее этими же авторами [15, 88]. В этой же работе они применили теорию возмущения к квантовому уравнению Лиувилля для системы слабовзаимодействующих осцилляторов и вывели основное кинетическое уравнение Паули, в котором вероятность перехода выражается через корреляционные функции сил, действующих на осцилляторы.

Возможность вывода уравнения Фоккера–Планка из уравнения Лиувилля означает, что для достаточно больших масштабов времени состояние системы можно описывать не функцией распределения в фазовом пространстве угол–действие всех частиц, а функцией распределения, зависящей лишь от переменных действия. Таким образом, в процессе эволюции динамической системы из большого числа переменных возникает возможность сокращенного ее описания уравнением Фоккера–Планка, которое описывает необратимые процессы. Эти идеи сокращенного описания состояния системы сыграли очень большую роль в дальнейшем развитии статистической механики неравновесных процессов.

Следующим существенным вкладом в теорию кинетических уравнений была работа Кирквуда [169, 170], в которой он вывел уравнение Фоккера–Планка для броуновского движения частицы, слабо взаимодействующей с остальными. Кирквуд, как и Крылов и Боголюбов, применил операцию усреднения уравнений и получил выражение для коэффициентов уравнения Фоккера–Планка через временные корреляционные функции действующих на частицы сил.

Основополагающими в теории кинетических уравнений были работы Н.Н. Боголюбова [8, 13], в которых разработан последовательный динамический подход к выводу кинетического уравнения Больцмана и построению его высших приближений без использования гипотезы молекулярного хаоса. Н.Н. Боголюбов показал, что для газов средней плотности, когда время молекулярного взаимодействия (или время столкновения) значительно меньше времени свободного пробега, следует различать два процесса: быстрый и медленный. Быстрый процесс с характерным временем порядка столкновений – это "синхронизация" функций распределения. За это время происходит сокращение в описании состояния системы: высшие функции распределения начинают зависеть от времени через одночастичную. Медленный процесс с характерным временем свободного пробега – это эволюция во времени одночастичной функции распределения, которую можно описать кинетическим уравнением. Для масштабов времени, значительно больших времени столкновения, начальное состояние становится несущественным, и для описания неравновесного состояния достаточно одночастичной функции распределения. В упомянутых работах Н.Н. Боголюбова было впервые сформулировано граничное условие к цепочке для частичных функций распределения, соответствующее сокращенному описанию и заменяющее введенную Больцманом гипотезу молекулярного хаоса.

Дальнейшее развитие идеи сокращенного описания в работах Н.Н. Боголюбова [14] и М. Грина [152] привело к построению уравнений гидродинамики на основе уравнения Лиувилля. Н. Н. Боголюбов показал, что уравнения гидродинамики идеальной жидкости можно получить из уравнения Лиувилля как уравнения первого приближения по малости отклонений от пространственной однородности. Грин предположил, что неравновесное состояние системы можно описать набором "больших" (или коллективных) динамических переменных, причем, эти переменные испытывают как плавное изменение во времени, так и быстрые флуктуации. М. Грин сделал допущение, что флуктуации коллективных переменных можно приближенно представить как случайный марковский процесс и описывать уравнениями типа Фоккера–Планка. Тогда можно получить уравнения переноса для набора коллективных переменных, дающих сокращенное описание неравновесного состояния. Если в качестве коллективных переменных выбрать фурье- компоненты динамических переменных – плотности числа частиц, энергии и импульса, то получаются уравнения гидродинамики, в которых кинетические коэффициенты выражены через корреляционные функции потоков. Эти формулы впоследствии получили название формул Грина–Кубо и представляют собой одно из наиболее важных достижений теории неравновесных процессов. Таким образом, был сделан очень существенный шаг на пути построения общей теории неравновесных процессов на основе уравнения Лиувилля.

Имеется еще ряд работ по теории необратимых процессов, в которых так же, как в работах М. Грина, используются идеи теории стохастических процессов или броуновского движения [156, 160]. Существенный прогресс в теории неравновесных процессов связан с общей теорией линейной реакции и основанных на ней флуктуационно–диссипационных теоремах. Кэллен и Велтон [140] доказали, что для квантово-механической системы из большого числа частиц, находящихся под влиянием зависящего от времени возмущения, имеют место совершенно общие соотношения между поглощаемой энергией и флуктуациями, причем диссипативные коэффициенты можно выразить через равновесные флуктуации. Для частного случая электрической проводимости эта связь была известна ранее как теорема Найквиста [161]. Теория Кэллена и Велтона была обобщена далее Кубо [177], который рассмотрел общий случай реакции системы, находящейся в отдаленном прошлом в статистическом равновесии, на включение зависящего от времени внешнего поля. Теория Кубо позволяет очень просто рассматривать неравновесные процессы, которые можно представить как реакцию на внешние поля, например электропроводность (неравновесные процессы механического типа). Существуют, однако, неравновесные процессы, вызванные внутренними неоднородностями в системе, например, диффузия, теплопроводность, вязкое течение, которые не вызваны каким-либо внешним полем (неравновесные процессы термического типа). Для теории этих процессов существенно, что в линейном приближении одни и те же процессы переноса можно представить либо как результат действия внешних полей (применив теорию линейной реакции Кубо), либо как следствие неоднородностей в системе. На этом основаны косвенные методы теории линейной реакции [148, 185].

Для построения теории неравновесных процессов, не сводимых к теории линейной реакции, часто используется гипотеза Онсагера о затухании флуктуаций [163], состоящая в том, что они затухают по тому же закону, как и соответствующие им макроскопические переменные. На этой идее основаны работы [148, 174].

Сокращенное описание неравновесного состояния можно ввести через начальное условие для уравнения Лиувилля. В связи с этим следует упомянуть методы, основанные на использовании локально–равновесного распределения как начального состояния при решении уравнения Лиувилля, которые развивались Мори [191] и Накаджимой [164]. Они предположили, что в слабонеравновесном состоянии будет устанавливаться распределение, близкое по форме к гиббсовскому, но с параметрами, зависящими от координат и времени (локально-равновесное распределение), приняли его за начальное распределение для произвольного момента времени и нашли к нему поправки, зависящие от термодинамических параметров.

Все варианты теории неравновесных процессов, которые упоминались выше, исходят из того, что система описывается уравнением Лиувилля (квантовым или классическим) и что его достаточно для описания неравновесных процессов.

Существует, однако, и другая точка зрения. В теории неравновесных процессов есть ряд работ, которые основаны на попытке обобщения уравнения Лиувилля с учетом влияния термостата [135, 180, 183]. Влияние термостата приводит к появлению в уравнении Лиувилля конечных источников, соответствующих непотенциальным силам. Работы Мак Леннана показывают, что на основе такого подхода можно получить уравнения гидродинамики с кинетическими коэффициентами, выраженными через временные корреляционные функции, как в работах М. Грина [152].

Ряд попыток построения теории неравновесных процессов основан на теории информации [165]. Локально-равновесное распределение определяется из экстремума информационной энтропии при заданной плотности энергии, числа частиц, массовой скорости. Обобщение этого распределения – квазиравновесное распределение соответствует заданным значениям некоторой совокупности наблюдаемых величин, определяющих неравновесное состояние. Однако при этом подходе возникает трудность, состоящая в том, что квазиравновесное распределение не удовлетворяет уравнению Лиувилля и поэтому не может правильно описывать неравновесные процессы. Далее мы покажем, что квазиравновесное распределение может быть использовано для отбора таких решений уравнения Лиувилля, которые соответствуют сокращенному описанию неравновесного состояния.

Методы, основанные на цепочках уравнений для корреляционных функций [39, 117] или функций Грина [16] по существу также привлекают идею сокращенного описания. Цепочки уравнений обычно расцепляют, т.е. выражают высшие корреляционные функции (или функции Грина) через низшие, а это означает ограничение информацией, заложенной в низших корреляционных функциях, т.е. переход к сокращенному описанию.

Большое число работ по теории необратимых процессов посвящено построению обобщенного кинетического уравнения для некоторой выделенной части статистического оператора, соответствующего сокращенному описанию, например для диагональной его части. Переход к сокращенному описанию можно рассматривать как результат действия некоторого проекционного оператора. Важные результаты в этом направлении были получены Ван-Ховом [214], Пригожиным, Ресибуа [202, 203] и Цванцигом [210].

В последние годы различными авторами предложен ряд новых схем теоретического описания неравновесных процессов, основанных на идее о сокращении числа параметров, необходимых для описания неравновесных систем [211, 42]. Предполагается, что для масштабов времени, бóльших некоторого характерного времени "забывания" исходных корреляций, состояние системы можно описать заданием средних значений некоторого ограниченного набора операторов. Неравновесный статистический оператор, соответствующий этому состоянию, можно построить как функционал, зависящий только от выбранного набора операторов. Таким образом, в этих работах заранее строятся такие решения уравнения Лиувилля, которые зависят от времени лишь через средние значения принятого набора величин, описывающих неравновесное состояние. Теоретические схемы, которые обсуждаются далее, содержат различные рецепты построения неравновесных статистических операторов, соответствующих такому сокращенному описанию неравновесных систем.

Приведенный выше краткий обзор различных методов теории неравновесных процессов показывает, как разнообразны подходы к теории неравновесных процессов, хотя основные исходные идеи весьма близки. Поэтому есть потребность в изложении теории неравновесных процессов на основе единого метода.

В предложенной вниманию читателя работе изложен метод неравновесного статистического оператора (или функции распределения) на основе работ [40 – 46], [61 – 70]. Часть из них проанализирована в [37]. Показано, что метод неравновесного статистического оператора объединяет в себе многие черты упомянутых выше методов. Он также основан на сокращенном описании состояния неравновесной системы. Например, если сравнивать этот метод с методами, использующими локально-равновесное распределение как начальное состояние для некоторого произвольного момента времени, то вместо этого начального условия используется граничное условие стремления статистического оператора к квазиравновесному в отдаленном прошлом. Это делает метод неравновесного статистического оператора похожим на метод Кубо [174], но в отдаленном прошлом принимается не равновесное, а квазиравновесное распределение с параметрами, которые определяются самосогласованным образом.

Связь метода неравновесного оператора с методом Мак-Леннана [183], учитывающим влияние термостат, заключается в том, что в уравнении Лиувилля также появляются дополнительные члены типа источников, описывающие в какой-то мере влияние термостата, но они не конечные, а бесконечно малые, отбирающие нужные решения уравнения Лиувилля. Связь же с теорией информации проявляется в том, что неравновесный статистический оператор может быть получен из экстремума информационной энтропии, но при дополнительных условиях, заданных не в данный момент, а в отдаленном прошлом [211]. Метод неравновесного статистического оператора связан также и с методами построения основных кинетических уравнений. Он позволяет получить обобщенные основные кинетические уравнения типа Пригожина–Цванцига [202, 210], но с явным учетом необратимого характера процесса [46]. Методы неравновесной статистической механики, близкие к методу неравновесного статистического оператора, развивались в работах С.В. Пелетминского и А.А. Яценко [103] и В. Робертсона [200]. Обзор различных теорий неравновесных процессов см. в [37, 126, 224].

1.2. Уравнение Лиувилля для функции распределения

В основе статистической механики как равновесных, так и неравновесных систем лежит уравнение Лиувилля для многочастичной функции распределения в классическом случае или для статистического оператора в квантовом случае.

Классические функции распределения

Рассмотрим систему из N одинаковых взаимодействующих частиц, заключенных в конечном, но макроскопически большом объеме V. Для простоты будем считать, что частицы не обладают внутренними степенями свободы. Динамическое состояние классической системы из N частиц определяется заданием $6N$ координат и импульсов частиц $(p, q) =$

$(p_1, \dots p_N; q_1, \dots q_N)$ или точкой в $6N$–мерном пространстве. Переменные можно в общем случае рассматривать как систему канонически сопряженных обобщенных координат и импульсов. Эволюция во времени динамических переменных $(p, q) = (p_1, \dots p_N; q_1, \dots q_N)$ определяется уравнениями Гамильтона

$$\frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \qquad \frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \qquad (k = 1, 2, \dots N), \tag{1.1}$$

где $H = H(p_1, \dots p_N; q_1, \dots q_N; t)$ – полный гамильтониан системы, который предполагается известным. Например, для системы N частиц с парным центрально-симметричным взаимодействием, которое описывается потенциалом $\Phi(|q_i - q_k|)$, гамильтониан имеет вид

$$H = \sum_k \frac{p_k^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \Phi(|q_i - q_k|). \tag{1.2}$$

Ему соответствуют уравнения движения

$$\dot{q}_k = \frac{p_k}{m}, \qquad \dot{p}_k = -\sum_{i \neq k} \frac{\partial \Phi(|q_i - q_k|)}{\partial q_k} = F_k, \quad (k = 1, 2, \dots N), \tag{1.3}$$

где F_k – сила, с которой действуют на k-ую частицу все остальные. Конечность объема V можно учесть, добавляя к (1.2) дополнительную потенциальную функцию $U(q_1, \dots q_k)$, постоянную в объеме V и быстро возрастающую к бесконечности при приближении координат какой-либо из частиц к границе.

Для любой функции $A(p, q)$ динамических переменных (p, q), не зависящей явно от времени, имеем

$$\frac{d}{dt} A(p, q) = \sum_k \left(\frac{\partial A}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial A}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} \right) \equiv \{A, H\} \equiv iLA(p, q), \tag{1.4}$$

где L – оператор Лиувилля, определяемый в случае классической механики с помощью соотношения

$$iL = \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial}{\partial q_k} - \frac{\partial H}{\partial q_k} \frac{\partial}{\partial p_k} \right), \tag{1.5}$$

$\{A, H\}$ – скобки Пуассона классической механики. В случае, когда H не зависит от времени, что будет дальше предполагаться, L– не зависящий от времени линейный дифференциальный оператор.

Если функция $A(p,q,t)$ динамических переменных (p,q) явно зависит от времени, то

$$\frac{d}{dt}A(p,q,t) = \frac{\partial A(p,q,t)}{\partial t} + iLA(p,q,t) \tag{1.6}$$

есть ее полная производная по времени.

Представление уравнений движения динамических переменных в форме (1.4), (1.6) удобно потому, что оператор L эрмитов, в чем легко убедиться. Действительно, для произвольных функций $\phi_m(p,q)$, $\phi_n(p,q)$, обращающихся в нуль на границах фазового объема, с помощью интегрирования по частям скобок Пуассона получим

$$\int \phi_m^*(L\phi_n)dp\,dq = \int \phi_n(L^*\phi_m^*)\,dp\,dq.$$

Это состояние и есть условие эрмитовости оператора L, поэтому для него можно использовать известные свойства эрмитовых операторов.

С помощью оператора Лиувилля можно записать уравнения Гамильтона (1.1) в виде

$$\frac{dq_k}{dt} = iLq_k, \qquad \frac{dp_k}{dt} = iLp_k, \tag{1.7}$$

откуда следует, что если в некоторый момент $t=0$ динамические переменные $(p(0),q(0))$, то по прошествии времени t они принимают значения

$$p_k(t) = e^{itL}p_k(0), \qquad q_k(t) = e^{itL}q_k(0), \quad (k = 1,2,\dots N). \tag{1.8}$$

При этом произвольная функция динамических переменных $A(p,q)$ трансформируется в выражение

$$A(e^{itL}p, e^{itL}\,q) = e^{itL}\,A(p,q), \qquad (p,q) \equiv (p(0),q(0)). \tag{1.9}$$

Соотношения (1.8) определяют траекторию изображающей точки системы в $6N$-мерном пространстве.

Интегрирование уравнений механики для очень большого числа переменных является практически невыполнимой задачей, но даже если бы это было возможно, мы все равно не смогли бы установить начальные условия для такого большого числа уравнений, да это и не требуется, так как в поведении систем из очень большого числа частиц начинают проявляться статистические закономерности, основанные на законе больших чисел. Поэтому в статистической механике, следуя Гиббсу [24], рассматривают не данную систему, а совокупность большого (в пределе бесконечного) числа ее копий, находящихся в макроскопически тождественных условиях, т.е. вводят статистический ансамбль, "представляющий" макроскопическое состояние системы [24, 92, 94].

Тождественность внешних условий в макроскопическом смысле означает, что все экземпляры ансамбля характеризуются одинаковыми значениями макроскопических параметров (с точностью до возможных флуктуаций) и одинаковыми типами контактов с окружающими телами, например резервуарами энергии или частиц. Это накладывает ограничения на координаты и импульсы частиц, которые в остальном могут быть произвольными.

Каждой системе, входящей в ансамбль, соответствует точка в фазовом пространстве $(p_1, \ldots p_N; q_1, \ldots q_N)$ или (p, q). С течением времени каждая фазовая точка движется по собственной траектории в фазовом пространстве.

Статистический ансамбль задается функцией распределения $\rho(p, q, t)$, симметричной относительно перестановок $p_i\, q_i$ и $p_k\, q_k$ и имеющей смысл плотности вероятности распределения систем в фазовом пространстве. Функции распределения $\rho(p, q, t)$ нормируют на единицу в безразмерном фазовом объеме с учетом тождественности частиц

$$\int \rho\,(p, q, t)\, d\Gamma = 1, \tag{1.10}$$

где

$$d\Gamma = \frac{dp\, dq}{N!\, h^{3N}} \tag{1.11}$$

есть элемент фазового объема около точки $(p, q) = (p_1, \ldots p_N; q_1, \ldots q_N)$, выраженный в безразмерных единицах h^{3N}, так как минимальный размер ячейки фазового пространства $3N$-измерений равен h^{3N}, где $h = 2\pi\hbar$ – постоянная Планка. Интегрирование по фазовым переменным в (1.10) соответствует суммированию по состояниям в квантовой механике. Множитель $N!$ учитывает, что перестановки тождественных частиц не меняют состояния. Нормировка (1.10) возникает естественно, если рассматривать классическую статистику как предельный случай квантовой (см. [37, 168]).

Знание функции распределения позволяет вычислить среднее значение любой динамической переменной $A(p, q)$:

$$\langle A \rangle = \int A(p, q)\, \rho\,(p, q, t)\, \frac{dp\, dq}{N!\, h^{3N}}. \tag{1.12}$$

Теорема Лиувилля об инвариантности фазового объема

Возможность введения функции распределения как плотности вероятности в фазовом пространстве основано на теореме Лиувилля, которая обеспечивает сохранение во времени нормировки функции распределения, иначе последняя не имела бы смысла вероятности.

Согласно теореме Лиувилля, для систем, подчиняющихся уравнениям механики в гамильтоновой форме (1.1), фазовый объем остается постоянным при движении систем по фазовым траекториям, т.е. если в начальный момент фазовые точки (p^0, q^0) непрерывно заполняли некоторую область начальных значений G_0 в фазовом пространстве, а в момент t они заполняют G_t, то соответствующие фазовые объемы равны между собой:

$$\int\limits_{G_0} dp^0\, dq^0 = \int\limits_{G_t} dp\, dq, \tag{1.13}$$

или для бесконечно малых элементов фазового объема

$$dp^0\, dq^0 = dp\, dq. \tag{1.14}$$

Другими словами, движение фазовых точек, изображающих системы в фазовом пространстве, подобно движению некоторой несжимаемой жидкости[1].

Чтобы доказать теорему Лиувилля, преобразуем интеграл в правой части (1.12) с помощью замены переменных интегрирования p, q на p^0, q^0 . Тогда

$$\int dp\, dq = \int \frac{\partial(p, q)}{\partial(p^0, q^0)} dp^0\, dq^0,$$

где $\partial(p, q)/\partial(p^0, q^0)$ – якобиан преобразования от переменных p, q к p^0, q^0. Он имеет вид определителя с элементами $\partial x_i/\partial x_k^0$, где x_i – совокупность импульсов и координат p, q, а x_k^0 – совокупность p_k^0, q_k^0 .

Покажем, что этот якобиан в силу уравнений Гамильтона равен единице:

$$\frac{\partial(p, q)}{\partial(p^0, q^0)} = 1. \tag{1.15}$$

Введем для якобиана обозначение

$$D = Det\, \frac{\partial x_i}{\partial x_k^0} = \frac{\partial(p, q)}{\partial(p^0, q^0)} \tag{1.16}$$

[1] Доказательства теоремы Лиувилля см., например, в [24, 121, 150]

и продифференцируем его по времени

$$\frac{d}{dt}D = \sum_{ik} \frac{dD}{da_{ik}}\dot{a}_{ik} = \sum_{ik} A_{ik}\dot{a}_{ik},$$

где $a_{ik} = \partial x_i/\partial x_k^0$, A_{ik} – алгебраическое дополнение элемента a_{ik}. Имеем

$$\dot{a}_{ik} = \frac{d}{dt}\frac{\partial x_i}{\partial x_k^0} = \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_k^0} = \sum_l \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_l}\frac{\partial x_l}{\partial x_k^0} = \sum_l a_{lk}\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_l},$$

следовательно,

$$\frac{d}{dt}D = \sum_{ikl} A_{ik}\, a_{lk}\, \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_l}.$$

Из теории определителей известно соотношение ортогональности между элементами определителя и его алгебраическими дополнениями [89]

$$\sum_k A_{ik}\, a_{lk} = D\, \delta_{il}, \tag{1.17}$$

которое при $i = l$ дает разложение определителя по k-й строке. С использованием соотношения ортогональности получим

$$\frac{d}{dt}D = D\sum_i \delta_{il}\, \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_l} = D\, \sum_i \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i}. \tag{1.18}$$

Итак, производная по времени якобиана (1.16) равна

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial(p,q)}{\partial(p^0,q^0)} = \frac{\partial(p,q)}{\partial(p^0,q^0)}\sum_i \left(\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i}\right). \tag{1.19}$$

В силу уравнений движения (1.1) имеем

$$\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = -\frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} + \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = 0, \tag{1.20}$$

и поэтому

$$\frac{d}{dt}\,\frac{\partial(p,q)}{\partial(p^0,q^0)} = 0. \tag{1.21}$$

Поскольку в начальный момент времени

$$\frac{\partial(p^0,q^0)}{\partial(p^0,q^0)} = 1, \tag{1.22}$$

то из (1.21) следует искомое соотношение (1.15), т.е. теорема Лиувилля.

Очевидным следствием теоремы Лиувилля является сохранение нормировки функции распределения по времени. Действительно, пусть функция распределения нормирована в момент времени $t = 0$. Тогда

$$\int \rho\,(p,q,t)\frac{dp\,dq}{h^{3N}} = \int \rho\,(p^0,q^0,0)\,\frac{\partial(p,q)}{\partial(p^0,q^0)}\,\frac{dp^0\,dq^0}{h^{3N}} = \\ = \int \rho\,(p^0,q^0,0)\,\frac{dp^0\,dq^0}{h^{3N}} = 1, \qquad (1.23)$$

т.е. в силу теоремы Лиувилля она остается нормированной и в любой момент времени t. Более общая формулировка теоремы Лиувилля – инвариантность фазового объема относительно канонических преобразований [150], частным случаем которых является движение фазовых точек по уравнениям Гамильтона.

Уравнение Лиувилля

Из теоремы Лиувилля следует, что функция распределения $\rho(p,q,t)$ остается постоянной при эволюции систем вдоль фазовых траекторий. В самом деле, число фазовых точек в элементе фазового объема $dp\,dq$ в момент времени t есть $\rho(p,q,t)\,dp\,dq$, а в момент времени t' то же число фазовых точек есть $\rho(p',q',t')\,dp'\,dq'$, так что

$$\rho(p,q,t)\,dp\,dq = \rho(p',q',t')\,dp'\,dq'. \qquad (1.24)$$

Но по теореме Лиувилля $dp\,dq = dp'\,dq'$, поэтому

$$\rho(p,q,t) = \rho(p',q',t'). \qquad (1.25)$$

Учитывая соотношения (1.8), (1.9), запишем уравнение для функции ρ (1.25) в виде

$$\rho(p,q,t) = \rho(e^{i\Delta tL}p, e^{i\Delta tL}q, t+\Delta t) = e^{i\Delta tL}(p,q,t+\Delta t), \\ \Delta t = t' - t. \qquad (1.26)$$

Дифференциальная форма этого уравнения, которую обычно и называют уравнением Лиувилля, получается из (1.26), если интервал времени Δt считать бесконечно малым. Тогда

$$\rho(p(t+\Delta t), q(t+\Delta t), t+\Delta t) = e^{i\Delta tL}\,\rho(p,q,t+\Delta t) \simeq \\ \simeq\ \rho(p,q,t) + \Delta t(\frac{\partial}{\partial t} + iL)\rho(p,q,t),$$

и поскольку, согласно (1.26),

$$e^{i\Delta tL}\rho(p,q,t+\Delta t) = \rho(p,q,t),$$

то

$$(\frac{\partial}{\partial t} + iL)\,\rho(p,q,t) = 0 \tag{1.27}$$

или

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H,\rho\}, \tag{1.28}$$

где введены скобки Пуассона классической механики для функций H и ρ:

$$\{H,\rho\} = \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial q_k}\frac{\partial \rho}{\partial p_k} - \frac{\partial H}{\partial p_k}\frac{\partial \rho}{\partial q_k}\right) \equiv -iL\rho. \tag{1.29}$$

Уравнение (1.27) или (1.28) есть искомое уравнение Лиувилля классической статистической механики.

Уравнение Лиувилля (1.27)

$$i\frac{\partial \rho}{\partial t} = L\rho \tag{1.30}$$

по форме напоминает уравнение Шредингера

$$i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi,$$

так как L и H – линейные эрмитовы операторы. Эта аналогия широко использовалась Пригожиным [108] для перенесения методов квантовой механики в классическую статистическую механику.

Уравнение Лиувилля имеет форму уравнения непрерывности для движения фазовых точек в фазовом пространстве. Действительно, если рассматривать движение фазовых точек в $6N$-мерном фазовом пространстве как движение жидкости с плотностью $\rho(p,q)$, то скорость течения представится вектором в этом пространстве $\dot{p}_1,\ldots\dot{p}_N,\dot{q}_1,\ldots\dot{q}_N$. Следовательно, условие сохранения фазовых точек, т.е. уравнение непрерывности в фазовом пространстве, имеет вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_k \left(\frac{\partial}{\partial p_k}(\rho\dot{p}_k) + \frac{\partial}{\partial q_k}(\rho\dot{q}_k)\right) = 0, \tag{1.31}$$

где в скобках стоит $6N$-мерная дивергенция вектора плотности потока. Выполняя дифференцирование и учитывая, что в силу уравнений Гамильтона имеет место соотношение (1.20), убеждаемся, что уравнение

(1.31) принимает форму (1.28), т.е. совпадает с уравнением Лиувилля. Из (1.20) следует, что движение "жидкости" несжимаемо. Для случая статистического равновесия (или стационарных условий) ρ и H не зависят явно от времени, и уравнение Лиувилля имеет вид

$$\{H, \rho\} = -iL\rho = 0, \tag{1.32}$$

т.е. функция распределения в этом случае есть интеграл движения.

Если для начального момента времени t_0 известна функция распределения $\rho(p, q, t_0)$, то с помощью уравнения Лиувилля (1.27) ее можно найти для любого последующего момента времени:

$$\rho(p, q, t) = e^{-i(t-t_0)L} \rho(p, q, t_0), \tag{1.33}$$

в чем легко убедиться дифференцированием.

Из уравнения Лиувилля следует, что производная среднего значения динамической переменной $A(p, q, t)$ равна среднему значению от ее полной производной по времени. Действительно,

$$\langle A \rangle = \int A(p, q, t)\, \rho(p, q, t)\, d\Gamma, \tag{1.34}$$

где $\rho(p, q, t)$ удовлетворяет уравнению Лиувилля (1.27). Дифференцируя (1.34) по времени и используя уравнение Лиувилля, после интегрирования по частям получим

$$\frac{\partial \langle A \rangle}{\partial t} = \int \{ \frac{\partial A}{\partial t}\, \rho - A\, iL\rho \}\, d\Gamma = \int (\frac{\partial A}{\partial t} + iLA\,)\, \rho\, d\Gamma, \tag{1.35}$$

т.е.

$$\frac{\partial}{\partial t}\, \langle\, A\, \rangle = \left\langle \frac{dA}{dt} \right\rangle, \tag{1.36}$$

что и требовалось доказать. Соотношение (1.36) можно рассматривать как другую формулировку уравнения Лиувилля, которая иногда даже более удобна, чем исходная. Дело в том, что в (1.36) уже совершен термодинамический предельный переход, поэтому оно допускает, чтобы ρ удовлетворило уравнению Лиувилля с точностью до бесконечно малых членов, которые стремятся к нулю при термодинамическом предельном переходе. Введение подобных членов удобно для формулировки граничных условий к уравнению Лиувилля.

Приведенные функции распределения

Полные функции распределения $\rho(x_1, \dots x_N, t)$, зависящие от координат и импульсов всех частиц системы, содержат слишком подробную информацию о статистической системе. Очень часто нужно вычислять средние значения динамических переменных, зависящих лишь от небольшого числа переменных симметрическим образом, например динамических переменных аддитивного типа

$$\sum_i A(x_i), \tag{1.37}$$

где сумма берется по всем частицам динамических переменных бинарного типа

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} A(x_i, x_j) \tag{1.38}$$

или S-кратного типа

$$\frac{1}{S!} \sum_{i_1 \dots, i_S} A(x_{i_1}, \dots x_{i_S}). \tag{1.39}$$

Полная энергия, т.е. гамильтониан системы (1.2) зависит лишь от динамических переменных аддитивного типа (кинетическая энергия) и бинарного типа (энергия взаимодействия).

Для вычисления средних от подобных динамических переменных удобно ввести одно -, двух - и вообще S-частичные приведенные функции распределения

$$f_1(x_1, t) = \int \frac{dx_2 \dots dx_N}{(N-1)!\, h^{3(N-1)}} \rho(x_1, x_2 \dots x_N, t),$$

$$f_2(x_1, x_2, t) = \int \frac{dx_3 \dots dx_N}{(N-2)!\, h^{3(N-2)}} \rho(x_1, x_2 \dots x_N, t),$$

$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

$$f_s(x_1, x_2, \dots x_s, t) = \int \frac{dx_{s+1} \dots dx_N}{(N-S)!\, h^{3(N-S)}} \rho(x_1, x_2 \dots x_N, t), \tag{1.40}$$

которые удовлетворяют условиям нормировки

$$\int f_s(x_1, x_2, \dots x_s, t) \frac{dx_1 \dots dx_s}{h^{3S}} = \frac{N!}{(N-S)!} \simeq N^S, \tag{1.41}$$

$$f_s(x_1, x_2, \ldots x_s, t) = \frac{1}{N-S} \int \frac{dx_{s+1}}{h^3} f_{s+1}(x_1, x_2, \ldots x_{s+1}, t). \tag{1.42}$$

Очевидно, что для вычисления средних значений величин аддитивного типа достаточно знания одночастичной функции распределения. Действительно,

$$\left\langle \sum_i A(x_i) \right\rangle = \sum_i \int \frac{dx_1 \ldots dx_N}{N!\, h^{3N}}\, \rho(x_1, x_2 \ldots x_N, t)\, A(x_1) = \\ = \int A(x_1)\, f_1(x_1, t) \frac{dx_1}{h^3}, \tag{1.43}$$

так как ρ симметрична относительно своих аргументов x_i.

Для вычисления средних от переменных бинарного типа достаточно знания парной функции распределения

$$\left\langle \frac{1}{2} \sum_{i,j} A(x_i, x_j) \right\rangle = \int A(x_1, x_2) f_2(x_1, x_2, t)\, \frac{dx_1, dx_2}{h^6}. \tag{1.44}$$

В общем случае для вычисления средних значений от динамических переменных S-кратного типа достаточно S-частичной функции распределения.

$$\left\langle \frac{1}{S!} \sum_{i_1 \ldots i_s} A(x_{i_1}, \ldots x_{i_s}) \right\rangle = \int A(x_1, \ldots x_s) f_s(x_1, \ldots x_s, t)\, \frac{dx_1, \ldots dx_s}{h^{3S}}. \tag{1.45}$$

Описание неравновесного состояния с помощью одно -, двух -,... S-частичных функций распределения при $S \ll N$ есть простейший пример сокращенного описания.

Цепочка уравнений для приведенных функций распределения

Приведенные функции распределения f_s, введенные в предыдущем разделе, удовлетворяют системе зацепляющихся уравнений, или цепочек уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ). Выведем эти уравнения.

Рассмотрим систему классических частиц, описываемых гамильтонианом,

$$H_N = \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{p_j^2}{2m} + U(r_j) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j,n}^{N} \Phi(|r_j - r_n|), \tag{1.46}$$

где $U(r)$ – потенциал стенок, равный нулю внутри объема V, в котором находится N молекул, и быстро возрастающий к бесконечности при приближении к границам. Функция распределения

$$\rho(x^N, t) \equiv \rho(p_1 r_1, \dots p_N r_N; t)$$

удовлетворяет уравнению Лиувилля

$$\frac{\partial \rho(x^N, t)}{\partial t} + iL_N \rho(x^N, t) = 0. \tag{1.47}$$

Здесь L_N – оператор Лиувилля

$$L_N = L_N^{(0)} + L_N^{(1)}, \tag{1.48}$$

где

$$L_N^{(0)} = \sum_{j=1}^{N} L_j^{(0)} = \sum_{j=1}^{N} \left(-i \frac{p_j}{m} \frac{\partial}{\partial r_j} + i \frac{\partial U(r_j)}{\partial r_j} \frac{\partial}{\partial p_j} \right),$$
$$L_N^{(1)} = \sum_{j<n} L_{jn}^{(1)} = \sum_{j<n}^{N} i \, \frac{\partial \Phi_{jn}}{\partial r_j} \left(\frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial p_n} \right) \tag{1.49}$$

и введены сокращенные обозначения для дифференциальных операторов

$$L_j^{(0)} = -i \, \frac{p_j}{m} \, \frac{\partial}{\partial r_j} + i \, \frac{\partial U(r_j)}{\partial r_j} \, \frac{\partial}{\partial p_j},$$
$$L_j^{(1)} = i \, \frac{\partial \Phi_{jn}}{\partial r_j} \left(\frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial p_n} \right), \qquad \Phi_{jn} = \Phi(|r_j - r_n|). \tag{1.50}$$

Поделим уравнение (1.47) на $(N-S)!\, h^{3(N-S)}$, где $S = 1, 2, \dots N-1$, и проинтегрируем его по фазовым переменным $S+1, \dots N$-й частицы. Получим

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} + iL_s f_s + \int \frac{dx_{s+1} \dots dx_N}{(N-S)!\, h^{3(N-S)}} \{ \sum_{s+1 \le j \le N} iL_j^{(0)} +$$
$$+ \sum_{j \le s; s+1 \le n \le N} iL_{jn}^{(1)} + \sum_{s+1 \le j \le n \le N} iL_{jn}^{(1)} \} \rho(x_1, \dots x_N, t) = 0, \tag{1.51}$$

где $f_s = f(x_1, \dots x_s, t)$ – S-частичная функция распределения с нормировкой (1.41), (1.42), а

$$L_s = \sum_{j=1}^{s} L_j^{(0)} + \sum_{j<n}^{s} iL_{jn}^{(1)} \tag{1.52}$$

есть оператор Лиувилля для комплекса из S-частиц.

Уравнение (1.51) можно далее упростить, если учесть, что

$$\int dx_{s+1}, \dots dx_N \, iL_j^{(0)} \rho(x_1, \dots, x_N, t) = \\ = \int dx_{s+1}, \dots dx_N \left(\frac{p_j}{m} \frac{\partial}{\partial r_j} - \frac{\partial U}{\partial r_j} \frac{\partial}{\partial p_j} \right) \rho(x_1, \dots, x_N, t) = \\ = \int dx_{s+1}, \dots dx_N \left(\frac{\partial}{\partial r_j} \frac{p_j}{m} \rho - \frac{\partial}{\partial p_j} \frac{\partial U}{\partial r_j} \rho \right) = 0 \tag{1.53}$$

при $j \geq S+1$, так как интегрирование по r_j и p_j можно выполнить, причем, первый интеграл преобразуется в интеграл по поверхности сосуда, где функция распределения равна нулю из-за непроницаемости стенок, а второй интеграл равен нулю, так как функция распределения должна обращаться в нуль при $|p_j| \to \infty$.

Аналогично имеем

$$\int dx_{s+1}, \dots dx_N \frac{\partial \Phi_{jn}}{\partial r_j} \left(\frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial p_n} \right) \rho(x_1, \dots, x_N, t) = \\ = \int dx_{s+1}, \dots dx_N \left(\frac{\partial}{\partial p_j} \frac{\partial \Phi_{jn}}{\partial r_j} \rho - \frac{\partial}{\partial p_n} \frac{\partial \Phi_{jn}}{\partial r_j} \rho \right) = 0 \tag{1.54}$$

при $j > n > S + 1$.

Следовательно, уравнение (1.51) можно записать в виде

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} + iL_s f_s + \int \frac{dx_{s+1} \dots dx_N}{(N-S)! \, h^{3(N-S)}} \times \\ \times \sum_{s+1 \leq n \leq N; j \leq s} iL_{jn}^{(1)} \rho(x_1, \dots x_N, t) = 0. \tag{1.55}$$

Учитывая симметрию $\rho(x_1, \dots x_N, t)$ по отношению к переменным $x_1, x_2, \dots x_N$, получим

$$\int \frac{dx_{s+1} \dots dx_N}{(N-S)!\, h^{3(N-S)}} \sum_{s+1 \le n \le N; j \le s} iL^{(1)}_{jn} \rho(x_1, \dots x_N, t) =$$

$$= (N-S) \int \frac{dx_{s+1} \dots dx_N}{(N-S)!\, h^{3(N-S)}} \sum_{j \le s} iL^{(1)}_{j,s+1} \rho(x_1, \dots x_N, t) =$$

$$= \frac{1}{ih^3} \int dx_{s+1} \sum_{j=1}^{N} iL^{(1)}_{j,s+1} f_{s+1}. \qquad (1.56)$$

С учетом (1.56) запишем (1.55) в виде системы зацепляющихся уравнений для $f_1, f_2, \dots f_s$ [8]:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + iL_1 f_1 + \frac{1}{h^3} \int dx_2\, iL^{(1)}_{12} f_2 = 0,$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial t} + iL_2 f_2 + \frac{1}{h^3} \int dx_3 (iL^{(1)}_{13} + iL^{(1)}_{23}) f_3 = 0,$$

$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots,$$

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} + iL_s f_s + \frac{1}{h^3} \int dx_{s+1} \sum_{j=1}^{s} iL^{(1)}_{j,s+1} f_{s+1} = 0, \qquad (1.57)$$

которая называется цепочкой уравнений ББГКИ.

Полученная цепочка уравнений для частичных функций распределения, по существу, эквивалентна уравнению Лиувилля, но в отличие от последнего в ней уже можно выполнить термодинамический предельный переход $V \to \infty, \quad N \to \infty, \quad (N/V = \text{const})$, чего нельзя сделать в уравнении Лиувилля. При этом

$$L^{(0)}_j = -i \frac{p_j}{m} \frac{\partial}{\partial r_j}, \qquad (1.58)$$

так как член, зависящий от потенциала стенок, после удаления граничной поверхности на бесконечность можно опустить.

Цепочка уравнений ББГКИ удобнее уравнения Лиувилля, поскольку иногда ее можно расцепить, т.е. выразить высшие функции распределения через низшие и построить на ее основе кинетическое уравнение Больцмана для одночастичной функции распределения. Эта программа была выполнена Н.Н. Боголюбовым [8] для газов с малой плотностью или малым взаимодействием между частицами. При этом возникают две проблемы: расцепление уравнений цепочки и формулировка к ней граничных условий, иначе ее решение не было бы определено однозначно. Эти две проблемы тесно взаимосвязаны. Мы будем стремиться так сформулировать граничные условия к цепочке ББГКИ, чтобы они одновременно решали проблему расцепления.

1.3. Уравнение Лиувилля для статистического оператора

Статистический оператор

До сих пор мы рассматривали классическую статистическую механику, в которой состояние системы описывалось точкой (p, q) в $6N$-мерном фазовом пространстве, а эволюция состояния во времени – уравнениями Гамильтона. Динамические переменные, например энергия, полный импульс, были функциями от p, q, т.е. функциями состояния динамической системы. Перейдем теперь к описанию статистических систем в квантовой механике [92, 52].

Квантовая статистическая механика исходит из основных представлений квантовой механики, где состояние динамической системы из N-частиц описывается волновой функцией $\Psi(x_1, \dots x_N, t)$ или короче $\Psi(x, t)$, зависящей от координат частиц $x_1, \dots x_N$ (или от другой системы одновременно измеряемых величин) и от времени.

Эволюция состояния во времени определяется уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\,\Psi, \tag{1.59}$$

где H– оператор Гамильтона, самосопряженный оператор, действующий в пространстве волновых функций Ψ дозволенной симметрии, т.е. симметричных, если спины частиц четны, и антисимметричных, если они нечетны, $\hbar$– постоянная Планка.

Например, для системы из N одинаковых частиц массы m, не обладающих внутренними степенями свободы и взаимодействующих между собой с потенциалом $\Phi(|x|)$, оператор Гамильтона имеет вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{1 \le j \le N} \nabla_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \ne k} \Phi(|x_j - x_k|), \tag{1.60}$$

где ∇_j^2 – лапласиан. Внешняя форма гамильтониана в квантовой механике такова же, как и гамильтониана в классической статистике, но импульсы частиц заменены на операторы импульсов: $p_j \to -i\hbar\nabla_j$.

Уравнение Шредингера полностью определяет Ψ в любой последующий момент времени t, если она известна в начальный момент $t = t_0$. Например, для изолированной системы, когда H не зависит от времени,

$$\Psi = e^{(t-t_0)H/i\hbar}\,\Psi(t_0) \tag{1.61}$$

есть формальное решение уравнения Шредингера.

Динамические переменные в квантовой механике не есть функции состояния динамической системы, а представляются линейными самосопряженными операторами, действующими в пространстве волновых функций. Их спектр определяет возможные наблюдаемые значения физических величин. Поэтому задание состояния системы, т.е. Ψ, не означает точного знания динамических переменных. Волновая функция Ψ позволяет вычислить лишь среднее значение любой динамической переменной, представляемой оператором A в состоянии Ψ:

$$\bar{A} = (\Psi, A\,\Psi), \tag{1.62}$$

где скобки обозначают скалярное произведение функций в гильбертовом пространстве, т.е.

$$(\Psi, \Phi) = \int \Psi^*(x,t)\,\Phi(x,t)\,dx, \tag{1.63}$$

x – совокупность координат $x_1, x_2, \ldots, x_N$; если состояния характеризуются спиновыми состояниями, то в (1.63) кроме интегрирования следует выполнить суммирование по спиновым переменным. Предполагается, что волновые функции $\Psi(x,t)$ нормированы на единицу:

$$(\Psi, \Psi) = 1. \tag{1.64}$$

Состояние, которое можно описать волновой функцией, называется чистым состоянием. Соответствующий статистический ансамбль, т.е. большое число (в пределе стремящееся к бесконечности) "копий" данной системы, находящихся в данном квантовом состоянии, при условии, что средние вычисляются по формуле (1.62), называется чистым ансамблем.

В квантовой статистической механике особенно удобно представление Гейзенберга для динамических переменных, когда волновая функция считается не зависимой от времени, а зависимость от времени переносится на динамические переменные.

Среднее значение оператора A в состоянии $\Psi(t)$ можно записать в следующем виде:

$$\bar{A}(t) = (\Psi(t)\, A\, \Psi(t)) = \, (e^{itH/\hbar}\Psi(0),\, A\, e^{itH/\hbar}\Psi(0)) = \\ = \int \Psi^*(0) e^{-itH/\hbar}\, A\, e^{itH/\hbar}\Psi(0)\, dx, \tag{1.65}$$

следовательно,

$$\bar{A}(t) = (\Psi(0), A(t)\Psi(0)), \tag{1.66}$$

где

$$\bar{A}(t) = e^{-itH/\hbar}\, A\, e^{itH/\hbar} \tag{1.67}$$

есть оператор A в представлении Гейзенберга. Оператор A может зависеть от времени, но эту зависимость мы не указываем.

Дифференцируя (1.67) по времени, имеем

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[A,\, H] = \frac{\partial A}{\partial t} + iLA, \tag{1.68}$$

где iL – квантово-механический оператор Лиувилля, определяемый соотношением

$$iLA = \frac{1}{i\hbar}[A,\, H] \equiv \{A,\, H\}. \tag{1.69}$$

В правой части (1.69) стоит квантовая скобка Пуассона для операторов A и H.

Из (1.65) следует, что

$$\frac{d}{dt}\bar{A}(t) = (\Psi\, (\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[A,\, H])\, \Psi), \tag{1.70}$$

т.е. производная среднего от динамической переменной равна среднему от ее производной:

$$\frac{\partial}{\partial t}\bar{A}(t) = \frac{\overline{dA}(t)}{dt}. \tag{1.71}$$

Если H не зависит от времени, то

$$\frac{dA}{dt} = iLA, \tag{1.72}$$

и следовательно, соотношение (1.67) можно записать в виде

$$A(t) = e^{itL}A = e^{-itH/\hbar}\, A\, e^{itH/\hbar}. \tag{1.73}$$

Таким образом, и в квантовой механике справедливы соотношения (1.3), (1.7)-(1.9), но теперь p_k, q_k имеют смысл операторов импульса и координаты k-й частицы, а L – квантово-механический оператор Лиувилля.

Квантовая статистическая механика использует статистический ансамбль более общего типа, чем рассмотренный выше "чистый" ансамбль, а именно смешанный ансамбль, который основан на неполном наборе данных о системе.

Рассмотрим большое число (в пределе стремящееся к бесконечности) тождественных невзаимодействующих копий данной системы, которые могут находиться в различных квантовых состояниях $\Psi_1, \Psi_2, \ldots, \Psi_n$. В смешанном ансамбле определены лишь вероятности w_1, $w_2, \ldots, w_n$ обнаружить систему в различных квантовых состояниях Ψ_1, $\Psi_2, \ldots, \Psi_n$. Среднее значение любой физической величины, представляемой оператором A, определяется в смешанном состоянии выражением

$$\langle A \rangle = \sum_k w_k \, (\Psi_k \, A \, \Psi_k), \tag{1.74}$$

причем

$$\sum_k w_k = 1, \qquad w_k \geq 1. \tag{1.75}$$

Здесь $(\Psi_k \, A \, \Psi_k)$ – квантово-механическое среднее оператора A в состоянии Ψ_k . Дополнительные условия (1.75) означают, что полная вероятность всех квантовых состояний равна единице и что вероятность не может быть отрицательной величиной. Чистый ансамбль есть частный случай смешанного, когда равны нулю все w_k, кроме одной, равной единице.

Для изучения смешанных ансамблей удобно ввести статистический оператор [14, 119].

Запишем линейный оператор A в матричном x-представлении:

$$A\Psi_k(x) = \int A(x, x') \, \Psi_k(x') dx'. \tag{1.76}$$

Подставляя (1.76) в (1.74), получим

$$\langle A \rangle = \int A(x, x') \, \rho(x, x') \, dx \, dx', \tag{1.77}$$

или

$$\langle A \rangle = \, Sp \, (A\rho), \tag{1.78}$$

где

$$\rho(x, x') = \sum_k w_k \Psi_k(x)\, \Psi_k^*(x') \tag{1.79}$$

есть статистический оператор в матричном x-представлении, или матрица плотности [18, 146].

Статистический оператор (1.79) зависит от такого же числа переменных $x_1, x_2, \ldots, x_N; x'_1, x'_2 \ldots, x'_N$, как и функция распределения в классической статистической механике, зависящая от $2N$ координат и импульсов $q_1, q_2, \ldots, q_N; p_1, p_2 \ldots, p_N$.

Статистический оператор (1.79) эрмитов

$$\rho^*(x, x') = \rho(x', x), \tag{1.80}$$

что следует непосредственно из его определения. Он подчиняется условию нормировки

$$\mathrm{Sp}\ \rho = 1, \tag{1.81}$$

так как

$$\mathrm{Sp}\, \rho = \int \rho(x, x) dx = \sum_k w_k\, (\Psi_k\, \Psi_k), \tag{1.82}$$

и из условий нормировки волновых функций и вероятностей w_k следует, что

$$(\Psi_k, \Psi_k) = 1, \qquad \sum_k w_k = 1. \tag{1.83}$$

Формула (1.77) удобна тем, что шпур матрицы инвариантен относительно унитарных преобразований операторов. Поэтому формула (1.77) не зависит от представления операторов и справедлива при любом их представлении.

Квантовое уравнение Лиувилля

Рассмотрим эволюцию во времени статистического оператора, который при $t = t_0$ имеет вид (1.79), для ансамбля систем с гамильтонианом H, который может зависеть от времени.

Статистический оператор в момент времени t имеет вид, подобный (1.79), но теперь Ψ_k зависят от времени:

$$\rho(x, x', t) = \sum_k w_k\, \Psi_k(x, t)\, \Psi_k^*(x', t), \tag{1.84}$$

причем w_k определяют распределение вероятностей при $t = t_0$. Изменение состояния $\Psi_k(x,t)$ во времени определяется уравнением Шредингера (1.59), которое можно с учетом (1.77) записать в матричном представлении:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_k(x,t)}{\partial t} = \int H(x,x')\Psi_k(x',t)\,dx'. \tag{1.85}$$

Следовательно, статистический оператор (1.84) удовлетворяет уравнению

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial \rho(x,x',t)}{\partial t} &= \int \sum_k \big(H(x,x'')w_k\Psi_k(x'',t)\Psi(x',t) - \\ &\quad - w_k\Psi_k(x,t)\Psi_k(x'',t)H(x'',x')\,\big)\,dx'' = \\ &= \int \big(H(x,x'')\rho(x'',x',t) - \rho(x,x'',t)H(x'',x')\,\big)dx'', \end{aligned} \tag{1.86}$$

где использовано свойство эрмитовости гамильтониана

$$H^*(x,x') = H(x',x). \tag{1.87}$$

Таким образом, мы получили уравнение движения статистического оператора – квантовое уравнение Лиувилля в матричной форме. Его удобно записать в операторной форме

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[H\,\rho] \tag{1.88}$$

или

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + iL\rho = 0, \tag{1.89}$$

где iL – квантово-механический оператор Лиувилля

$$iL\rho = \frac{1}{i\hbar}\,[\rho,\,H]. \tag{1.90}$$

Для случая статистического равновесия (или стационарного состояния) уравнение Лиувилля принимает вид

$$[H,\,\rho] = 0, \tag{1.91}$$

т.е. статистический оператор ρ коммутирует с гамильтонианом, и следовательно, есть интеграл движения.

Уравнение Лиувилля (1.88) позволяет найти статистический оператор для любого момента времени, если он известен в начальный момент времени.

Пусть при $t = t_0$ задан статистический оператор $\rho(t_0)$. Тогда в момент времени t он имеет вид

$$\rho(t) = e^{-i(t-t_0)H/\hbar}\rho(t_0)e^{i(t-t_0)H/\hbar}, \tag{1.92}$$

если H не зависит от времени t .

Дифференцируя (1.92) по времени, убеждаемся, что $\rho(t)$ удовлетворяет уравнению Лиувилля (1.88). Кроме того, $\rho(t)$ удовлетворяет начальному условию $\rho(t)|_{t=t_0} = \rho(t_0)$.

Выражение (1.92) есть формальный интеграл уравнения Лиувилля. С помощью оператора Лиувилля (1.90) его можно записать в виде

$$\rho(t) = e^{-i(t-t_0)L}\rho(t_0), \tag{1.93}$$

аналогично выражению (1.33) в классической статистике.

Если гамильтониан $H(t)$ явно зависит от времени, то уравнение Лиувилля допускает формальное интегрирование с помощью оператора эволюции $U(t, t_0)$ – унитарного оператора, удовлетворяющего уравнению

$$i\hbar\frac{\partial U(t,t_0)}{\partial t} = H(t)\, U(t,t_0) \tag{1.94}$$

и начальному условию

$$U(t_0, t_0) = 1. \tag{1.95}$$

Формальное решение этого уравнения можно получить с помощью операции хронологического упорядочения (T-произведения)

$$U(t,t_0) = T\, e^{\frac{1}{i\hbar}\int\limits_{t_0}^{t} dt'\, H(t')}, \tag{1.96}$$

как это обычно делается в квантовой теории поля [5, 14]. Оператор (1.96) дает возможность выразить статистический оператор в момент времени t через его значение в начальный момент времени t_0:

$$\rho(t) = U(t,t_0)\rho(t_0). \tag{1.97}$$

В самом деле, $\rho(t)$ удовлетворяет уравнению Лиувилля

$$\frac{\partial\rho(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[H(t),\, \rho(t)] \tag{1.98}$$

и начальному условию $\rho(t)|_{t=t_0} = \rho(t_0)$. В частном случае, когда H не зависит от времени, формула (1.97) переходит в (1.92).

Из (1.97) следует, что если оператор ρ нормирован в начальный момент t_0, то он сохраняет нормировку и в момент t. Это очевидно, если взять шпур от левой и правой частей (1.97) и сделать циклическую перестановку операторов под знаком шпура.

Из квантового уравнения Лиувилля следует, что производная от среднего значения оператора равна среднему значению от его производной.

Действительно, дифференцируя тождество (1.78), получим

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle A\rangle = \mathrm{Sp}\left(\frac{\partial\rho}{\partial t}A + \rho\,\frac{\partial A}{\partial t}\right). \tag{1.99}$$

Подставляя сюда $\partial\rho/\partial t$ из квантового уравнения Лиувилля, имеем

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle A\rangle = \mathrm{Sp}\{\left(\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[A,\,H]\right)\rho\}, \tag{1.100}$$

где сделана циклическая перестановка операторов под знаком шпура, или

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle A\rangle = \mathrm{Sp}\left(\frac{dA}{dt}\rho\right) = \left\langle\frac{dA}{dt}\right\rangle, \tag{1.101}$$

где dA/dt – производная (1.68) оператора A по времени.

Симметрия квантового уравнения Лиувилля относительно обращения времени

Квантовое уравнение Лиувилля обладает важным свойством симметрии относительно операции обращения времени, которая является следствием симметрии уравнения Шредингера относительно обращения времени (см., например, [32, 83]).

Рассмотрим уравнение Лиувилля

$$\frac{\partial\rho(t)}{\partial t} + iL\rho(t) = \frac{\partial\rho(t)}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[\rho(t),\,H] = 0. \tag{1.102}$$

Сделаем в нем инверсию времени (t на -t) и выполним операцию комплексного сопряжения

$$\frac{\partial\rho^*(-t)}{\partial t} + iL^*\rho(-t) = \frac{\partial\rho^*(-t)}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[\rho^*(-t),\,H^*] = 0. \tag{1.103}$$

Если частицы без спинов находятся в потенциальном поле и нет магнитного поля, то в координатном представлении $H^* = H$ и статистический оператор $\rho^*(-t) = \rho'(t)$ удовлетворяет уравнению Лиувилля

$$\frac{\partial \rho'(t)}{\partial t} + iL\rho'(t) = \frac{\partial \rho'(t)}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[\rho'(t),\, H] = 0. \tag{1.104}$$

Это свойство уравнения Лиувилля есть частный случай его симметрии относительно обращения времени.

В более общем случае предполагаем, как обычно, что существует унитарный оператор W, такой что

$$WH^*W^{-1} = H. \tag{1.105}$$

Конкретный вид оператора W см. в [83, 22]. Например, для бесспиновых частиц в отсутствие электромагнитного поля в импульсном представлении W_p меняет импульсы на обратные $W_p\, p\, W_p^{-1} = -p$. Для системы частиц со спином $W_\sigma\, \sigma^*\, W_\sigma^{-1} = -\sigma$ (при обычном представлении спиновых операторов $W_\sigma = i\sigma_y$). Если есть электромагнитное поле с векторным потенциалом A, то оператор W_A заменяет A на $-A$. В координатном представлении, если есть магнитное поле и у частиц спины, $W = W_A\, W_\sigma$.

С учетом (1.105) уравнение Лиувилля (1.103) после действия операторов W и W^{-1} слева и справа принимает вид (1.104), где

$$\rho'(t) = W\, \rho^*(-t)\, W^{-1}. \tag{1.106}$$

Следовательно, если $\rho(t)$ есть решение уравнения Лиувилля, то (1.106) также его решение. Это свойство уравнения Лиувилля выражает его симметрию относительно обращения времени.

Квантовые корреляционные функции

Статистический оператор для системы из N-частиц содержит, вообще говоря, слишком подробную информацию о квантовой системе. В следующем параграфе рассматриваются статистические операторы, содержащие более ограниченную, сокращенную информацию о системе. Часто требуется вычислять лишь средние значения от динамических переменных, представляемых операторами одночастичного типа

$$\sum_{f_1 f_1'} A_{f_1 f_1'} a^+_{f_1} a_{f_1'}, \tag{1.107}$$

двухчастичного типа

$$\frac{1}{2}\sum_{f_1 f_2 f_1' f_2'} A_{f_1 f_2 f_1' f_2'} a^+_{f_1} a^+_{f_2} a_{f_1'} a_{f_2'} \tag{1.108}$$

или s-частичного типа

$$\frac{1}{s!}\sum_{f_1\ldots f_s f_1'\ldots f_s'} A_{f_1\ldots f_s f_1'\ldots f_s'} a^+_{f_1}\ldots a^+_{f_s} a_{f_1'}\ldots a_{f_s'}. \tag{1.109}$$

Здесь $f=(p,q)$ – совокупность импульса и спина $A_{f_1 f_1'},\ldots A_{f_1\ldots f_s f_1'\ldots f_s'}$ – заданные функции от импульсов и спинов, a^+_f, a_f – операторы рождения и уничтожения частиц в состоянии f, подчиняющиеся перестановочным соотношениям Ферми или Бозе-статистики, в зависимости от четности спина частиц:

$$\begin{gathered} a_{f_1} a^+_{f_2} \pm a^+_{f_2} a_{f_1} = \delta_{f_1 f_2}, \\ a_{f_1} a_{f_2} \pm a_{f_2} a_{f_1} = a^+_{f_1} a^+_{f_2} \pm a^+_{f_2} a^+_{f_1} = 0, \end{gathered} \tag{1.110}$$

где $\delta_{f_1 f_2}$ – символ Кронекера. Знак $(+)$ относится к Ферми-статистике, а знак (-) к Бозе-статистике [2].

Операторы (1.107)-(1.109) соответствуют динамическим переменным (1.37)-(1.39) в представлении вторичного квантования. Гамильтониан системы частиц с парным взаимодействием представляет собой сумму операторов одночастичного (оператор кинетической энергии) и двухчастичного (оператор энергии взаимодействия частиц) типов.

Для вычисления средних от подобных операторов не требуется знания полного статистического оператора и удобно ввести квантовые корреляционные функции: одночастичную

$$G_1(f_1, f_1') = \left\langle a^+_{f_1} a_{f_1'} \right\rangle = \mathrm{Sp}(a^+_{f_1} a_{f_1'}\,\rho), \tag{1.111}$$

двухчастичную

$$G_2(f_1 f_2, f_1' f_2') = \left\langle a^+_{f_1} a^+_{f_2} a_{f_1'} a_{f_2'} \right\rangle = \mathrm{Sp}(a^+_{f_1} a^+_{f_2} a_{f_1'} a_{f_2'}\,\rho) \tag{1.112}$$

и в общем случае s-частичную квантовую корреляционную функцию

$$G_s(f_1\ldots f_s, f_1'\ldots f_s') = \left\langle a^+_{f_1}\ldots a^+_{f_s} a_{f_1'}\ldots a_{f_s'} \right\rangle = \mathrm{Sp}(a^+_{f_1}\ldots a^+_{f_s} a_{f_1'}\ldots a_{f_s'}\,\rho). \tag{1.113}$$

[2] Соотношения (1.107), (1.110) можно найти в любом курсе квантовой механики, например [32, 83].

Для вычисления средних от одночастичных операторов достаточно знать одночастичную квантовую корреляционную функцию

$$\left\langle \sum_{f_1 f_1'} A_{f_1 f_1'} a^+_{f_1} a_{f_1'} \right\rangle = \sum_{f_1 f_1'} A_{f_1 f_1'} \, G_1(f_1 f_1'). \tag{1.114}$$

Для вычисления средних от двухчастичных операторов достаточно знать двухчастичную квантовую корреляционную функцию

$$\left\langle \frac{1}{2} \sum_{f_1 f_2 f_1' f_2'} A_{f_1 f_2 f_1' f_2'} a^+_{f_1} a^+_{f_2} a_{f_1'} a_{f_2'} \right\rangle = \\ = \frac{1}{2} \sum_{f_1 f_2 f_1' f_2'} A_{f_1 f_2 f_1' f_2'} G_2(f_1 f_2, f_1' f_2'). \tag{1.115}$$

В общем случае для вычисления средних от s-частичных операторов достаточно знать s-частичную квантовую корреляционную функцию

$$\left\langle \frac{1}{s!} \sum_{f_1 \ldots f_s f_1' \ldots f_s'} A_{f_1 \ldots f_s f_1' \ldots f_s'} a^+_{f_1} \ldots a^+_{f_s} a_{f_1'} \ldots a_{f_s'} \right\rangle = \\ = \frac{1}{s!} \sum_{f_1 \ldots f_s f_1' \ldots f_s'} A_{f_1 \ldots f_s f_1' \ldots f_s'} G_s(f_1 \ldots f_s, f_1' \ldots f_s'). \tag{1.116}$$

Описание системы с помощью набора квантовых корреляционных функций (1.111)-(1.113) есть характерный пример сокращенного описания системы в квантовой статистике.

Цепочка уравнений для квантовых корреляционных функций

Квантовые корреляционные функции, введенные выше, удовлетворяют системе зацепляющихся уравнений, аналогичных цепочке уравнений ББГКИ. Выведем эти уравнения.

Рассмотрим квантовую систему взаимодействующих частиц, описываемую гамильтонианом (1.60). В представлении вторичного квантования гамильтониан имеет вид

$$H = \sum_{k,\sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a^+_{k\sigma} a_{k\sigma} + \frac{1}{2V} \sum_{q k_1 k_2, \sigma_1 \sigma_2} \nu(q) \, a^+_{k_1 \sigma_1} a^+_{k_2 \sigma_2} a_{k_2 + q \sigma_2} a_{k_1 - q \sigma_1}, \tag{1.117}$$

где

$$\nu(k) = \int \Phi(|x|)\, e^{i(kx)} dx \tag{1.118}$$

есть коэффициент Фурье энергии взаимодействия. Операторы $a^+_{k\sigma}$, $a_{k\sigma}$ удовлетворяют перестановочным соотношениям статистики Ферми (1.110).

Составим уравнения движения для операторов $a^+_{k\sigma}$, $a_{k\sigma}$:

$$\frac{\partial}{\partial t} a^+_{k\sigma} = \frac{1}{i\hbar}[a^+_{k\sigma}, H], \qquad \frac{\partial}{\partial t} a_{k\sigma} = \frac{1}{i\hbar}[a_{k\sigma}, H]. \tag{1.119}$$

Раскрывая их с помощью перестановочных соотношений (1.110), получим

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} a_{k\sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a_{k\sigma} + \frac{1}{V} \sum_{qk_1\sigma_1} \nu(q)\, a^+_{k_1\sigma_1} a_{k_1+q_1\sigma_1} a_{k-q,\sigma}, \tag{1.120}$$

и сопряженное уравнение для $a^+_{k\sigma}$.

Одночастичная квантовая корреляционная функция $\left\langle a^+_{k\sigma} a_{k'\sigma'} \right\rangle$ удовлетворяет уравнению

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left\langle a^+_{k\sigma} a_{k'\sigma'} \right\rangle = \frac{h^2(k^2 - k'^2)}{2m} \left\langle a^+_{k\sigma} a_{k'\sigma'} \right\rangle + \\ + \frac{1}{V} \sum_{qk_1\sigma_1} \nu(q) \{ \left\langle a^+_{k\sigma} a^+_{k_1\sigma_1} a_{k+q_1\sigma_1} a_{k'-q\sigma} \right\rangle - \\ - \left\langle a^+_{k-q\sigma} a^+_{k_1+q\sigma} a_{k_1\sigma_1} a_{k'\sigma'} \right\rangle \}, \end{aligned} \tag{1.121}$$

которое связывает ее с двухчастичной корреляционной функцией. Для последней можно получить аналогичное уравнение, связывающее ее с трехчастичной, и т.д. Таким образом, квантовые корреляционные функции удовлетворяют цепочке зацепляющихся уравнений, аналогичной уравнениям ББГКИ классической статистической механики. Эти уравнения могут служить основой для построения квантовых кинетических уравнений [3].

1.4. Квазиравновесное распределение

Описание статистической системы из очень большого числа частиц с помощью функции распределения $\rho(p, q, t)$ или статистического оператора ρ (зависящих от переменных всех частиц), о которых известно

[3] См. [14, 31], где эта задача была рассмотрена методом статистических операторов комплексов молекул, без использования представления вторичного квантования.

лишь, что они удовлетворяют классическому или квантовому уравнению Лиувилля и произвольному начальному условию, является слишком подробным и не соответствующим реальным ситуациям. В действительности, в большинстве случаев нам не известна начальная функция распределения частиц или статистический оператор. Поэтому возникает необходимость в огрубленном описании, соответствующем лишь необходимой информации, которую мы хотим получить о реальных системах. Мы пока не будем интересоваться эволюцией неравновесных состояний во времени, а покажем, как можно построить функции распределения или статистические операторы, соответствующие данной ограниченной информации; они понадобятся нам далее для формулировки граничных условий к уравнению Лиувилля.

Сокращенное описание неравновесного состояния

Необходимость в огрубленном, "сокращенном" описании статистической системы проще всего пояснить на примере газа средней плотности. В этом случае время межмолекулярного взаимодействия (или время столкновения) значительно меньше времени свободного пробега (или промежутка между столкновениями), которое, в свою очередь, значительно меньше времени установления полного статистического равновесия во всем объеме системы.

Можно различить три стадии неравновесного процесса в газе. В начальной стадии, если мы интересуемся состоянием системы для масштабов времени, меньших времени столкновения, состояние газа в данный момент времени существенно зависит от начального состояния, и для описания неравновесного процесса нужно задать большое число функций распределения вплоть до s-частичной

$$f_1(p_1r_1,t),\ f_2(p_1r_1,p_2r_2,t),\ \dots f_s(p_1r_1\dots p_sr_s,t).$$

Для масштабов времени, бо́льших времени столкновения, наступает кинетическая стадия, когда начальное состояние оказывается несущественным, система о нем "забывает" и происходит ее хаотизация, возможно сокращение в ее описании. Для описания ее состояния достаточно одночастичной функции распределения $f_1(p_1r_1,t)$, а остальные функции распределения высших порядков зависят от времени лишь через одночастичную

$$f_s = f_s(p_1r_1,\dots p_sr_s|f_1), \quad (s \geq 2), \tag{1.122}$$

т.е. через функциональный аргумент f_1. Это предположение лежит в основе теории неравновесных процессов в газах средней плотности Н. Н. Боголюбова [8]. Процесс установления такого состояния называется синхронизацией функции распределения. Для кинетической стадии возможно построение кинетического уравнения Больцмана для одночастичной функции распределения.

Для масштабов времени, бо́льших времени свободного пробега, наступает гидродинамическая стадия неравновесного процесса, при которой возможно дальнейшее сокращение в описании состояния системы. Его можно описывать набором гидродинамических параметров – средней плотностью числа частиц $n(r,t)$, массовой скоростью $v(r,t)$, температурой $T(r,t)$:

$$\begin{aligned} n(r,t) &= \int f_1(p,r)dp, \\ v(r,t) &= \frac{1}{n(r,t)}\int f_1(p,r)\frac{p}{m}\,dp, \\ T(r,t) &= \frac{1}{3mn(r,t)k}\int f_1(p,r)(p-mv(r,t))^2\,dp, \end{aligned} \tag{1.123}$$

где k – постоянная Больцмана, а одночастичная функция распределения нормирована на полное число частиц $\int f_1(p,r)dp\,dr = N$. Таким образом, состояние системы определяется пятью первыми моментами одночастичной функции распределения. Это означает, что функции распределения зависят от времени лишь через эти величины:

$$\begin{gathered} f_1 = f_1(p_1r_1|n(r,t),v(r,t),T(r,t)), \\ \rho = \rho(p_1r_1\ldots p_Nr_N|n(r,t),v(r,t),T(r,t)). \end{gathered} \tag{1.124}$$

(Здесь и далее справа от вертикальной черты указаны функциональные аргументы.)

Для описания гидродинамической стадии неравновесного процесса возможно построение уравнений гидродинамики. Их можно получить из уравнения Больцмана [124, 125].

В случае жидкости ситуация существенно сложней, поскольку теряет смысл концепция парных соударений, а следовательно, и понятие времени столкновения и времени свободного пробега. Вместо этих величин выступают времена корреляции между динамическими переменными, описывающими состояние системы. Для неравновесных процессов в жидкостях можно различить начальную стадию, требующую для описания большого числа функций распределения, и гидродинамическую, которую можно описать набором гидродинамических параметров – средней плотностью числа частиц $\langle n(r)\rangle^t$, энергии $\langle H(r)\rangle^t$ и импульса $\langle p(r)\rangle^t$. Гидродинамическая стадия наступает в том случае, если гидродинамические параметры мало меняются за времена корреляции между динамическими переменными, описывающими состояние системы, и на расстояниях, на которых они затухают. В гидродинамической стадии функция распределения зависит от времени лишь через гидродинамические параметры – среднюю плотность числа частиц $\langle n(r)\rangle^t$, импульса $\langle p(r)\rangle^t$ и энергии $\langle H(r)\rangle^t$:

$$\rho = \rho(p_1 r_1, \dots p_N r_N | \langle n(r)\rangle^t, \langle p(r)\rangle^t, \langle H(r)\rangle^t). \tag{1.125}$$

Для гидродинамической стадии неравновесного процесса в жидкости возможно построение уравнений гидродинамики [4].

Не следует думать, что всякий неравновесный процесс должен обязательно проходить через кинетическую стадию и достигать гидродинамической. Так, для жидкости до настоящего времени не имеется достаточно обоснованных кинетических уравнений и не вводится понятия кинетической стадии. Существуют сильно неравновесные, даже стационарные, процессы в газах, для которых не имеет смысла понятие температуры, а следовательно, и гидродинамической стадии. Например, в процессах переноса в ионизованных газах в сильных полях, когда частота межэлектронных столкновений много меньше частоты столкновений с атомами, функция распределения электронов очень далека от максвелловской и понятие температуры электронов теряет смысл.

Пусть неравновесное состояние определяется совокупностью средних значений некоторого набора динамических переменных $\mathcal{P}_m(p,q)$, где m – индекс, который может принимать непрерывные или дискретные значения; p, q – совокупность импульсов и координат всех частиц. Для описания кинетической стадии в качестве $\mathcal{P}_m(p,q)$ нужно выбрать динамические переменные, соответствующие плотности в фазовом пространстве одной частицы. Для описания гидродинамической стадии в качестве $\mathcal{P}_m(p,q)$ нужно выбрать динамические переменные плотности энергии, импульса и числа частиц.

Неравновесное состояние системы, определяемое набором средних $\langle \mathcal{P}_m(p,q)\rangle^t$, можно описывать функцией распределения, которая зави-

[4]Ясное изложение идеи сокращенного описания см. в книге М. Каца [81].

сит от времени лишь через эти параметры

$$\rho = \rho\,(p, q|\,\langle \mathcal{P}_m(p, q)\rangle^t). \tag{1.126}$$

Информационная энтропия

Для построения квазиравновесного распределения удобно воспользоваться теорией информации, поэтому напомним кратко некоторые ее положения [128, 131].

Основное понятие теории информации – информационная энтропия. Информационная энтропия есть мера неопределенности в информации, соответствующей статистическому распределению.

Пусть p_k – дискретное распределение вероятностей событий. Его информационной энтропией называется величина

$$S_n = -\sum_{k=1}^{n} p_k\,\ln p_k, \quad \text{где } \sum_{k=1}^{n} p_k \,=\, 1. \tag{1.127}$$

Действительно, величина S_n равна нулю, если какое-либо из p_k равно единице, а все остальные p_k равны нулю, т.е. когда результат испытания может быть предсказан с достоверностью и неопределенность в информации отсутствует. Величина S_n принимает наибольшее значение, когда все p_k равны между собой, т.е. $p_k = 1/n$. Очевидно, что этот предельный случай обладает наибольшей неопределенностью.

Информационная энтропия S_n аддитивна для совокупности независимых событий с вероятностями u_i и v_k , так как если $p_{ik} = u_i v_k$, то

$$\begin{aligned} S_n^{(12)} = -\sum p_{ik}\,\ln p_{ik} = -\sum_i u_i \ln u_i - \sum_k v_k \ln v_k = \\ = S_n^1 + S_n^2, \qquad \sum_k u_k = 1, \quad \sum_k v_k = 1. \end{aligned} \tag{1.128}$$

Однозначность определения информационной энтропии (1.127) (с точностью до постоянного множителя) с требуемыми свойствами непрерывности и аддитивности доказана Шеноном [128]. Если p_k может принимать бесконечный ряд значений, то определение (1.127) остается в силе:

$$S_n = -\sum_k p_k\,\ln p_k, \qquad (\sum_k\, p_k = 1). \tag{1.129}$$

Для распределения вероятности непрерывной величины x с плотностью $f(x)$ информационная энтропия равна

$$S_n = -\int f(x)\ln f(x)dx, \qquad \int f(x)dx = 1. \tag{1.130}$$

Информационная энтропия (1.130), как и (1.127), (1.129), аддитивна для независимых событий, т.е. если

$$f(x) = f_1(x)\, f_2(x),$$

то

$$\int\int f(x,y)\ln f(x,y)dxdy = -\int f_1(x)\ln f_1(x)dx - \int f_2(y)\ln f_2(y)dy.$$

Для функции распределения $\rho(p,q,t)$ в фазовом пространстве частиц информационная энтропия равна

$$S_n = -\int \rho(p,q,t)\ln\rho(p,q,t)d\Gamma, \tag{1.131}$$

при нормировке

$$\int \rho(p,q,t)d\Gamma = 1. \tag{1.132}$$

Так определенная информационная энтропия, но лишь если $\rho(p,q,t)$ удовлетворяет уравнению Лиувилля, есть гиббсовская энтропия, которая сохраняется во времени. Действительно,

$$\frac{\partial S_n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial t}\langle\ln\rho\rangle = -\left\langle\frac{\partial}{\partial t}\ln\rho + \{\ln\rho,\, H\}\right\rangle = 0, \tag{1.133}$$

так как если ρ удовлетворяет уравнению Лиувилля, то ему удовлетворяет и любая функция от ρ.

Независимость гиббсовской информационной энтропии от времени очевидна, поскольку при движении частиц согласно уравнениям механики, что выражается уравнением Лиувилля, не происходит потери информации. Следовательно, гиббсовская энтропия может играть роль термодинамической энтропии лишь для равновесного случая, когда энтропия постоянна.

Информационную энтропию (1.131) можно рассматривать и с другой точки зрения – как функционал, имеющий смысл для любой функции, не обязательно удовлетворяющей уравнению Лиувилля. Информационная энтропия, определенная в этом смысле, не обязана сохраняться и может служить удобным вспомогательным средством для получения различных функций распределения.

Легко определить информационную энтропию и для квантового случая. Статистический оператор эрмитов, следовательно, его можно представить в виде диагональной матрицы. Обозначая диагональные элементы этой матрицы w_k, замечаем, что по свойству статистического оператора они не отрицательны и имеют смысл вероятности состояния k. Следовательно, информационная энтропия для этого случая

$$S_n = -\sum_k w_k \ln w_k, \qquad \sum_k w_k = 1. \tag{1.134}$$

Для любого статистического оператора ρ формулу (1.134) можно записать в инвариантном виде:

$$S_n = -\langle \ln \rho \rangle = -\operatorname{Sp}(\rho \ln \rho). \tag{1.135}$$

Для случая, когда ρ удовлетворяет квантовому уравнению Лиувилля, информационная энтропия (1.135) есть гиббсовская энтропия, которая сохраняется во времени, что следует из (1.133), где классические скобки Пуассона надо заменить квантовыми.

Квазиравновесные функции распределения

Перейдем к задаче определения квазиравновесных функций распределения, которые характеризуются заданным набором средних $\langle \mathcal{P}_m(p,q) \rangle^t$, соответствующих сокращенному описанию статистической системы. Будем искать такие функции распределения, в которых, пользуясь языком теории информации, соблюдается максимальная добросовестность информации, совместимая с заданным набором величин $\langle \mathcal{P}_m \rangle$. Такой подход к статистической механике особенно пропагандировался Джейнсом [165].

Квазиравновесная функция распределения определяется из экстремума информационной энтропии

$$S_n = -\int \rho(p,q) \ln \rho(p,q) d\Gamma = -\langle \ln \rho \rangle^t \tag{1.136}$$

при дополнительных условиях, что заданы средние значения величин $\mathcal{P}_m(p,q)$ как фиксированные функции своих аргументов:

$$\int \rho(p,q)\,\mathcal{P}_m(p,q)d\Gamma = \langle \mathcal{P}_m \rangle^t\,, \tag{1.137}$$

и при сохранении нормировки

$$\int \rho(p,q)d\Gamma = 1. \tag{1.138}$$

Условный экстремум функционала (1.136) соответствует безусловному экстремуму функционала:

$$L(\rho) = -\int \rho(p,q)\,(\ln\rho(p,q) + \sum_m \mathcal{F}(t)\mathcal{P}_m(p,q) + \Phi(t) - 1)d\Gamma, \tag{1.139}$$

где $\mathcal{F}(t)$ и $(\Phi(t)-1)$– лагранжевы множители. Из условия

$$\delta L(\rho) = -\int (\ln\rho(p,q) + \Phi(t) + \sum_m \mathcal{F}(t)\mathcal{P}_m(p,q)\,)\delta\rho(p,q)d\Gamma = 0 \tag{1.140}$$

вследствие произвольности вариации $\delta\rho(p,q)$ следует, что квазиравновесная функция распределения имеет вид

$$\rho_q = exp\{-\Phi(t) - \sum_m \mathcal{F}(t)\mathcal{P}_m(p,q)\} = Q_q^{-1}\,exp\{-\sum_m \mathcal{F}(t)\mathcal{P}_m(p,q)\}, \tag{1.141}$$

где

$$\Phi(t) = \ln Q_q = \ln\int exp\{-\sum_m \mathcal{F}(t)\,\mathcal{P}_m(p,q)\}\,d\Gamma \tag{1.142}$$

есть функция Масье – Планка, а Q_q – статистический интеграл для квазиравновесного распределения. В том случае, когда m – непрерывный индекс $\Phi(t)$ и Q_q являются функционалами от $\mathcal{F}(t)$.

В случае статистического равновесия для канонического ансамбля Гиббса роль $\mathcal{P}_m(p,q)$ играет гамильтониан системы из N-частиц, поскольку он полностью определяет равновесное состояние. Тогда квазиравновесное распределение (1.141) переходит в каноническое распределение Гиббса:

$$\rho = \exp\{-\Phi - \beta H_N(p,q)\}, \tag{1.143}$$

$$\Phi = \Phi(V,N,\beta) = \ln Q = \ln\int e^{-\beta H_N(p,q)}d\Gamma_N, \tag{1.144}$$

где $\beta = 1/(kT)$ – обратная температура, $\Phi = -\mathcal{F}(V,N,T)/(kT)$ – потенциал Масье – Планка, $\mathcal{F}(V,N,T)$ – свободная энергия, $Q = Q(V,N,T)$ – статистический интеграл канонического ансамбля Гиббса.

Для большого канонического ансамбля Гиббса роль $\mathcal{P}_m(p,q)$ играют гамильтониан системы $H_N(p,q)$ и число частиц N, и квазиравновесное распределение (1.141) переходит в большое каноническое распределение Гиббса:

$$\rho = exp\{-\Phi - \beta(H_N(p,q) - \mu N)\},$$
$$\Phi = \Phi(V,\beta,\beta\mu) = \ln Q = \ln \sum_N \int e^{-\beta(H_N(p,q)-\mu N)} d\Gamma_N, \qquad (1.145)$$

где μ – химический потенциал, $\Phi = -\Omega/(kT)$ – потенциал Масье – Планка, Ω – термодинамический потенциал для большого ансамбля Гиббса ($\Omega = -pV$, p – давление, V – объем), $Q = Q(V,T,\mu)$ – статистический интеграл большого канонического распределения Гиббса.

Каноническое распределение Гиббса (1.143) и большое каноническое распределение Гиббса (1.145) не только соответствуют экстремуму информационной энтропии при фиксированных $\langle H_N \rangle$ или $\langle H_N \rangle$ и $\langle N \rangle$, но одновременно удовлетворяют уравнению Лиувилля, так как H_N и N являются интегралами движения. Им соответствует постоянная во времени энтропия, и они правильно описывают состояние статистического равновесия [5]. В противоположность этому квазиравновесное распределение удовлетворяет лишь экстремуму информационной энтропии при заданных $\langle \mathcal{P}_m(p,q) \rangle$, но не удовлетворяет уравнению Лиувилля, так как динамические переменные $\mathcal{P}_m(p,q)$, вообще говоря, не являются интегралами движения, поэтому квазиравновесные распределения имеют лишь вспомогательное значение при описании неравновесных состояний. Они служат для оценки их энтропии и для построения неравновесных функций распределения.

[5] Мы получили каноническое и большое каноническое распределения Гиббса в качестве побочного результата при выводе квазиравновесного распределения. Получение из экстремума информационной энтропии, вообще говоря, нельзя считать вполне строгим, оно носит, скорее, эвристический характер, хотя очень удобно в силу своей простоты и единого подхода к классическому и квантовому случаю, как отмечалось Джейнсом [165]. Более строгий подход к распределению Гиббса состоит в том, что сначала рассматривают изолированные системы, для которых принимается микроканоническое распределение, когда функция распределения отлична от нуля лишь в узком слое энергии, а затем доказывают теоремы Гиббса о том, что системы в тепловом контакте с термостатом описываются каноническим распределением Гиббса, а системы в тепловом и материальном контакте с термостатом – большим каноническим распределением Гиббса. Экстремальность информационной энтропии при заданных H или N и H оказывается свойством этих распределений. Такой путь изложения равновесной статистической механики дан в классической монографии Гиббса [24], в учебниках по статистической механике [52, 121].

Квазиравновесное распределение (1.141) можно использовать для оценки энтропии и термодинамических параметров неравновесного состояния системы, если выбрать параметры $\mathcal{F}_m(t)$ так, чтобы средние значения динамических переменных $\mathcal{P}_m(p,q)$ по квазиравновесному распределению совпадали с их средними значениями по истинному неравновесному распределению, т.е.

$$\langle \mathcal{P}_m \rangle^t = \int \rho(p,q,t)\, \mathcal{P}_m(p,q)\, d\Gamma =$$

$$= \int \rho_q(p,q|\mathcal{F}_m(t))\, \mathcal{P}_m(p,q)\, d\Gamma = \langle \mathcal{P}_m \rangle_q^t\,, \tag{1.146}$$

где $\rho(p,q,t)$ – истинная функция распределения. Число уравнений (1.146) равно числу параметров $\mathcal{F}_m(t)$. Разрешая эти уравнения относительно $\mathcal{F}_m(t)$, найдем $\mathcal{F}_m(t)$ как функции от $\langle \mathcal{P}_m \rangle^t$. Определенные таким образом $\mathcal{F}_m(t)$ будем называть термодинамическими параметрами неравновесного состояния $\rho(p,q,t)$. Подобным же образом в кинетической теории газов определяют термодинамические параметры неравновесных состояний, плотность, массовую скорость, температуру, из условия совпадения средней плотности, импульса, энергии, вычисленных с истинной функцией распределения и с локально максвелловской, т.е. из условий (1.123) [125, 124]. Энтропию неравновесного состояния определим как энтропию квазиравновесного состояния с параметрами $\mathcal{F}_m(t)$, удовлетворяющими условиям (1.146).

Термин "квазиравновесное распределение" не означает, что распределение (1.141) близко к равновесному. В действительности оно может быть очень далеко от равновесия, например для плазмы в сильном электрическом поле, когда не имеет смысла понятие температуры. Применяя термин "квазиравновесное распределение мы хотим подчеркнуть только, что пользуемся сокращенным описанием неравновесного состояния системы (после предварительного этапа хаотизации), для описания которого достаточно ограниченного набора физических величин $\mathcal{P}_m$. Введение квазиравновесного распределения дает возможность применить термодинамический язык для состояний, далеких от статистически равновесного, и определить термодинамические функции для сильно неравновесных состояний.

Покажем, что квазиравновесное распределение (1.141) соответствует максимуму информационной энтропии (1.136) при дополнительных условиях (1.137), (1.138).

Для двух любых нормированных функций ρ и ρ', определенных в любом фазовом пространстве, имеет место неравенство

$$\int \rho \, \ln(\rho/\rho') \, d\Gamma \geq 0, \tag{1.147}$$

где знак равенства достигается лишь при $\rho = \rho'$.

Неравенство (1.147) есть следствие неравенства

$$\ln(\rho/\rho') \; \geq 1 - (\rho'/\rho), \qquad (\rho'/\rho > 0), \tag{1.148}$$

где знак равенства имеет место лишь при $\rho = \rho'$. В справедливости (1.148) легко убедиться, заметив, что $\ln x - 1 + 1/x$ – положительная функция при $x > 1$, равная нулю при $x = 1$, и положить в ней $x = \rho/\rho'$.

Неравенство (1.147) получим, умножив (1.148) на ρ и проинтегрировав его по всему фазовому пространству.

Действительно,

$$\int \rho \, \ln(\rho/\rho') \, d\Gamma \geq \int \rho \, (1 - (\rho'/\rho) \, d\Gamma = 0, \tag{1.149}$$

что и требовалось доказать.

Подставим в неравенство (1.147) вместо ρ' квазиравновесное распределение ρ_q, а вместо ρ любое распределение, которое характеризуется такими же средними значениями $\mathcal{P}_m(p, q)$. Тогда

$$\int \rho \, \ln(\rho/\rho_q) \, d\Gamma \geq 0 \, . \tag{1.150}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} -\int \rho \, \ln \rho \, d\Gamma \leq -\int \rho \, \ln \rho_q \, d\Gamma = \\ = -\int \rho \, \{-\ln Q_q - \sum_m \mathcal{F}_m(t) \mathcal{P}_m(p, q)\} \, d\Gamma = \\ = \ln Q_q + \sum_m \mathcal{F}_m(t) \, \langle \mathcal{P}_m \rangle^t = \\ = \ln Q_q + \sum_m \mathcal{F}_m(t) \, \langle \mathcal{P}_m \rangle_q^t = -\int \rho_q \, \ln \rho_q \, d\Gamma, \end{aligned} \tag{1.151}$$

т.е. энтропия квазиравновесного распределения максимальна среди распределений с теми же средними $\mathcal{P}_m$.

Термодинамические равенства, энтропия неравновесного состояния

Термодинамические равенства получим, варьируя потенциал Масье – Планка Φ по переменным $\mathcal{F}_m(t)$:

$$\delta\Phi(t) = -\sum_m \langle \mathcal{P}_m \rangle_q^t \, \delta\mathcal{F}_m(t), \tag{1.152}$$

$$\langle \mathcal{P}_m \rangle_q^t = -\frac{\delta\Phi(t)}{\delta\mathcal{F}_m(t)}, \tag{1.153}$$

где $\langle \ldots \rangle_q^t = \int \rho_q(p,q) \ldots d\Gamma$. Следовательно, параметры $\mathcal{F}_m(t)$ и $\langle \mathcal{P}_m \rangle_q$ являются термодинамически сопряженными.

Вспоминая, что параметры $\mathcal{F}_m(t)$ определяются из условия совпадения истинных средних значений $\mathcal{P}_m(p,q)$ с их квазиравновесными средними (1.146), получим

$$\langle \mathcal{P}_m \rangle^t = -\frac{\delta\Phi(t)}{\delta\mathcal{F}_m(t)}, \tag{1.154}$$

т.е. параметры $\mathcal{F}_m(t)$ термодинамически сопряжены истинным средним значениям $\langle \mathcal{P}_m \rangle^t$.

В случае, когда $\mathcal{P}_m$ зависят лишь от дискретного индекса, вариационные производные переходят в обычные. Например, для большого канонического распределения (1.145)

$$\langle H \rangle = -\frac{d\Phi}{d\beta} = \frac{\partial \beta\Omega}{\partial\beta}, \qquad \langle N \rangle = \frac{d\Phi}{d\beta\mu} = -\frac{\partial\beta\Omega}{\partial\beta\mu} = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}. \tag{1.155}$$

Квазиравновесное распределение (1.141) удобно записать в виде

$$\rho_q = exp\{-S(p,q,t)\}, \tag{1.156}$$

где

$$S(p,q,t) = -\ln\rho_q = \Phi(t) + \sum_m \mathcal{F}_m(t)\, \mathcal{P}_m(p,q) \tag{1.157}$$

есть динамическая переменная, соответствующая энтропии $S(t)$, которая равна среднему ее значению:

$$S(t) = \langle S(p,q,t) \rangle_q^t = -\langle \ln\rho_q \rangle_q^t = \\ = \Phi(t) + \sum_m \mathcal{F}_m(t)\, \langle \mathcal{P}_m \rangle_q^t = \Phi(t) + \sum_m \mathcal{F}_m(t)\, \langle \mathcal{P}_m \rangle^t . \tag{1.158}$$

Таким образом, соотношение (1.158) позволяет определить энтропию для состояний, далеких от статистического равновесия. Согласно этому определению энтропией неравновесного распределения называется энтропия квазиравновесного распределения, которое обладает такими же значениями средних величин $\mathcal{P}_m$. Таким образом, для оценки энтропии с данным неравновесным распределением сопоставляется квазиравновесное.

Принятое выше определение энтропии позволяет избежать противоречия, к которому мы пришли бы, приняв в качестве энтропии неравновесного состояния гиббсовскую энтропию, пригодную для равновесных состояний:

$$S_{Gib} = -\langle \ln \rho \rangle = -\int \rho \, \ln \rho \, d\Gamma, \qquad (1.159)$$

где ρ удовлетворяет уравнению Лиувилля.

Гиббсовская энтропия сохраняется во времени, как следует из (1.159). Таким образом, гиббсовское определение энтропии непригодно для неравновесных состояний, оно не может обладать свойствами энтропии неравновесных состояний – возрастать при неравновесных процессах. Это возражение уже неприменимо к

$$S(t) = -\langle \ln \rho_q \rangle^t = -\langle \ln \rho_q \rangle_q^t = -\int \rho_q \, \ln \rho_q \, d\Gamma, \qquad (1.160)$$

принятой нами в качестве энтропии неравновесного состояния. Действительно, производная энтропии по времени, т.е. производство энтропии, равно

$$\frac{\partial S(t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial t} \langle \ln \rho_q \rangle^t = -\left\langle \frac{\partial \ln \rho_q}{\partial t} + \{\ln \rho_q, H\} \right\rangle \neq 0, \qquad (1.161)$$

так как ρ_q не удовлетворяет уравнению Лиувилля, за исключением случая статистического равновесия, когда оба определения совпадают. Принимая во внимание выражение (1.141) для ρ_q, найдем

$$-\frac{\partial}{\partial t} \ln \rho_q = \frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} + \sum_m \frac{\partial \mathcal{F}_m(t)}{\partial t} \mathcal{P}_m - \{\ln \rho_q, \, H\} = \sum_m \mathcal{F}_m(t) \dot{\mathcal{P}}_m, \quad (1.162)$$

где

$$\dot{\mathcal{P}}_m = \{\mathcal{P}_m, \, H\} \qquad (1.163)$$

есть производная по времени от динамической переменной $\mathcal{P}_m$. Дифференцируя по времени условие нормировки (1.142), получим

$$\frac{\partial\Phi(t)}{\partial t} = -\sum_m \frac{\partial\mathcal{F}_m(t)}{\partial t}\left\langle\mathcal{P}_m\right\rangle_q^t = -\sum_m \frac{\partial\mathcal{F}_m(t)}{\partial t}\left\langle\mathcal{P}_m\right\rangle^t. \tag{1.164}$$

Следовательно,

$$\frac{\partial\ln\rho_q}{\partial t} = -\sum_m \frac{\partial\mathcal{F}_m(t)}{\partial t}(\mathcal{P}_m - \left\langle\mathcal{P}_m\right\rangle^t), \tag{1.165}$$

откуда

$$\left\langle\frac{\partial\ln\rho_q}{\partial t}\right\rangle = 0\,. \tag{1.166}$$

С учетом этих соотношений для производства энтропии получим выражение

$$\frac{\partial S(t)}{\partial t} = \sum_m \mathcal{F}_m(t)\left\langle\dot{\mathcal{P}}_m\right\rangle^t, \tag{1.167}$$

отличное от нуля, за исключением случая, когда $\mathcal{P}_m$ – интегралы движения.

Динамическую переменную

$$\frac{dS(\mathcal{P}_m)}{dt} = -\frac{\partial\ln\rho_q}{\partial t} - \{\ln\rho_q,\, H\} = \sum_m \mathcal{F}_m(t)\dot{\mathcal{P}}_m + \frac{\partial\mathcal{F}_m(t)}{\partial t}(\mathcal{P}_m - \left\langle\mathcal{P}_m\right\rangle^t) \tag{1.168}$$

можно назвать динамической переменной производства энтропии, так как ее среднее значение равно производству энтропии:

$$\frac{\partial S(t)}{\partial t} = \left\langle\frac{dS(\mathcal{P}_m)}{dt}\right\rangle^t. \tag{1.169}$$

Среднее значение $(dS(\mathcal{P}_m)/dt)$ по квазиравновесному состоянию равно нулю. Действительно,

$$\left\langle\frac{dS(\mathcal{P}_m)}{dt}\right\rangle_q^t = \sum_m \mathcal{F}_m(t)\left\langle\dot{\mathcal{P}}_m\right\rangle_q^t = \sum_m \mathcal{F}_m(t)\left\langle\{\mathcal{P}_m, H\}\right\rangle_q = \\ = \left\langle\{S(\mathcal{P}_m), H\}\right\rangle_q = 0, \tag{1.170}$$

так как $[\rho_q,\, S(\mathcal{P}_m)] = 0$, $(S(\mathcal{P}_m) = \ln\, \rho_q)$. Принимая во внимание это свойство, запишем производство энтропии в виде

$$\frac{dS}{dt} = \sum_m \mathcal{F}_m(t)\,(\left\langle \dot{\mathcal{P}}_m \right\rangle^t - \left\langle \dot{\mathcal{P}}_m \right\rangle_q^t), \qquad (1.171)$$

откуда следует, что необратимый процесс производства энтропии связан с отклонением средних $\left\langle \dot{\mathcal{P}}_m \right\rangle$ от их квазиравновесных значений.

Нет ничего парадоксального в том, что энтропия (1.160) изменяется во времени. При изменении функции распределения согласно уравнению Лиувилля не происходит изменения гиббсовской энтропии, но для любого момента времени мы оцениваем энтропию с помощью квазиравновесного распределения, обладающего такими же $\langle \mathcal{P}_m \rangle$, как и у ρ, и такая огрубленная энтропия может изменяться во времени, а именно возрастать.

Самая ранняя попытка преодоления противоречия между гиббсовским определением энтропии и необходимостью описания неравновесных процессов с возрастанием энтропии принадлежит П. Эренфесту и Т. Афанасьевой-Эренфест [4]. Они правильно поняли необходимость принять для энтропии другое определение, отличное от гиббсовского и основанного не на истинной "мелкоструктурной" функции распределения ρ, а на "крупноструктурной" $\tilde{\rho}$, для которой энтропия уже может возрастать. В качестве $\tilde{\rho}$ они выбирали огрубленную функцию распределения, усредненную по малой ячейке фазового пространства [37]. Основная идея перехода к крупноструктурной функции распределения остается в силе, однако вместо усреднения неизвестной нам истинной функции распределения мы сразу выбираем огрубленную функцию распределения ρ_q, для которой лишь основные характеристики $\langle \mathcal{P}_m \rangle_q$ совпадают с истинными.

Существуют и другие попытки преодоления указанного противоречия в определении энтропии – отказ от обычного уравнения Лиувилля и дополнение его членами, описывающими влияние термостата (Бергман и Любовиц с соавторами [135], Мак-Леннан [183]).

Соотношение (1.158) между энтропией и логарифмом статистического интеграла, т.е. функционалом Масье – Планка, можно рассматривать как обобщение на квазиравновесный случай преобразования Лежандра равновесной термодинамики, с помощью которого переходят от одних термодинамических переменных к другим. Благодаря преобразованию (1.158) совершается переход от термодинамического функционала $\Phi(\ldots F_m(t) \ldots)$ к $(\ldots \langle \mathcal{P}_m \rangle^t \ldots)$.

Варьируя (1.158) и используя (1.152), получим термодинамические равенства

$$\delta S(t) = \sum_m \mathcal{F}_m(t)\,\delta\left\langle \mathcal{P}_m \right\rangle^t, \tag{1.172}$$

$$\mathcal{F}_m(t) = \frac{\delta S(t)}{\delta\left\langle \mathcal{P}_m \right\rangle^t}, \tag{1.173}$$

которые являются обобщением равновесных соотношений:

$$\delta S(t) = \frac{1}{kT}(\delta\langle H\rangle - \mu\delta\langle N\rangle), \qquad \frac{1}{kT} = \frac{dS}{d\langle H\rangle}, \tag{1.174}$$

$$\frac{\mu}{kT} = \frac{dS}{d\langle N\rangle}. \tag{1.175}$$

Из (1.158), (1.153), (1.173) следуют также соотношения Гиббса–Гельмгольца

$$S(t) = \Phi(t) - \sum_m \mathcal{F}_m(t)\frac{\delta\Phi(t)}{\delta\mathcal{F}_m(t)},$$
$$\Phi(t) = S(t) - \sum_m \left\langle \mathcal{P}_m \right\rangle^t \frac{\delta S(t)}{\delta\left\langle \mathcal{P}_m \right\rangle^t}, \tag{1.176}$$

отличающиеся от соответствующих равновесных термодинамических равенств заменой частных производных на функциональные, если m – непрерывные индексы.

Знание функционала $\Phi(t)$ позволяет также вычислить флуктуации величин $\mathcal{P}_m$. Действительно,

$$\frac{\delta^2\Phi(t)}{\delta\mathcal{F}_m(t)\delta\mathcal{F}_n(t)} = -\frac{\delta\left\langle \mathcal{P}_m \right\rangle_q^t}{\delta\mathcal{F}_n(t)} = -\frac{\delta\left\langle \mathcal{P}_n \right\rangle_q^t}{\delta\mathcal{F}_m(t)} = (\mathcal{P}_n, \mathcal{P}_m)^t, \tag{1.177}$$

где

$$(\mathcal{P}_n, \mathcal{P}_m)^t, = \left\langle \mathcal{P}_n\left(\mathcal{P}_m - \left\langle \mathcal{P}_m \right\rangle^t\right)\right\rangle_q^t \tag{1.178}$$

есть корреляционные функции величин $\mathcal{P}_n$ и $\mathcal{P}_m$. Вторые функциональные производные от энтропии равны

$$\frac{\delta^2 S(t)}{\delta\left\langle \mathcal{P}_n \right\rangle_q^t(t)\delta\left\langle \mathcal{P}_m \right\rangle_q^t} = \frac{\delta\mathcal{F}_m(t)}{\delta\left\langle \mathcal{P}_n \right\rangle_q^t} = \frac{\delta\mathcal{F}_n(t)}{\delta\left\langle \mathcal{P}_m \right\rangle_q^t} \tag{1.179}$$

и связаны со вторыми функциональными производными S соотношением

$$\sum_{m'} \frac{\delta^2\Phi(t)}{\delta\mathcal{F}_m(t)\delta\mathcal{F}_{m'}(t)} \frac{\delta^2 S(t)}{\delta\left\langle \mathcal{P}_{m'} \right\rangle_q^t(t)\delta\left\langle \mathcal{P}_n \right\rangle_q^t} = -\delta_{mn}, \tag{1.180}$$

которое используется в теории флуктуации [37].

В равновесном случае соотношения (1.177) принимают вид

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial^2\beta} = (H,\, H), \qquad \frac{\partial^2\Phi}{\partial^2(\beta\mu)} = (N,\, N).$$

Поскольку левая часть этих равенств пропорциональна числу частиц N, из них следует относительная малость флуктуаций в канонических ансамблях Гиббса. Следовательно, экстремальность информационной энтропии обеспечивает не только заданные средние значения $\langle H\rangle$ и $\langle N\rangle$, но и малость флуктуаций около них.

Квазиравновесный статистический оператор

Квазиравновесный статистический оператор строится аналогично квазиравновесной функции распределения. Предполагается, что неравновесное состояние определяется совокупностью средних значений динамических переменных, которым соответствуют операторы $\mathcal{P}_m$. Квазиравновесный статистический оператор определяется из экстремума информационной энтропии (1.135)

$$S_u = -\operatorname{Sp}(\rho\ln\rho) \tag{1.181}$$

при дополнительных условиях, что заданы средние значения величин $\mathcal{P}_m$, в том смысле, что они считаются фиксированными функциями своих аргументов:

$$\operatorname{Sp}(\rho\mathcal{P}_m) = \langle\mathcal{P}_m\rangle^t \tag{1.182}$$

и при сохранении нормировки

$$\operatorname{Sp}(\rho) = 1\,. \tag{1.183}$$

Для решения этой задачи надо найти экстремум функционала

$$L(\rho) = -\operatorname{Sp}(\rho\ln\rho) - \sum_m \mathcal{F}_m(t)\operatorname{Sp}(\rho\mathcal{P}_m) - (\Phi(t)-1)\operatorname{Sp}\rho, \tag{1.184}$$

где $\mathcal{F}_m(t)$ и $(\Phi(t)-1)$ – лагранжевы множители.

Из условия

$$\delta L(\rho) = -\operatorname{Sp}\{(\ln\rho + \Phi(t) + \sum_m \mathcal{F}_m(t)\mathcal{P}_m)\delta\rho\} = 0 \tag{1.185}$$

вследствие произвольности вариации $\delta\rho$ получим

$$\rho_q = exp\{-\Phi(t) - \sum_m \mathcal{F}_m(t)\mathcal{P}_m\} \equiv exp\{-S(\mathcal{P}_m, t)\}, \tag{1.186}$$

где

$$\Phi(t) = \ln \mathrm{Sp}\, exp\{-\sum_m \mathcal{F}_m(t)\mathcal{P}_m\} \tag{1.187}$$

есть функционал Масье – Планка, а

$$S(\mathcal{P}_m, t) = \Phi(t) + \sum_m \mathcal{F}_m(t)\mathcal{P}_m \tag{1.188}$$

оператор, соответствующий энтропии.

Параметры $\mathcal{F}_m(t)$ определяются, как и в случае классической статистики, из условия совпадения истинных средних $\mathcal{P}_m$ с их квазиравновесными средними:

$$\mathrm{Sp}(\rho\mathcal{P}_m) = \mathrm{Sp}(\rho_q\, \mathcal{P}_m), \tag{1.189}$$

или короче

$$\langle\mathcal{P}_m\rangle^t = \langle\mathcal{P}_m\rangle^t_q\,. \tag{1.190}$$

Энтропия квазиравновесного распределения

$$S = -\left\langle \ln\rho_q\right\rangle_q = \langle S(\mathcal{P}_m, t)\rangle^t_q = \Phi(t) + \sum_m \mathcal{F}_m(t)\,\langle\mathcal{P}_m\rangle^t_q = \\ = \Phi(t) + \sum_m \langle\mathcal{P}_m\rangle^t\,. \tag{1.191}$$

В случае статистического равновесия для канонического ансамбля Гиббса квазиравновесное распределение (1.186) переходит в статистический оператор канонического распределения Гиббса

$$\rho = \exp\{-\Phi - \beta\, H\}, \tag{1.192}$$

$$\Phi = \Phi(V, N, \beta) = \ln Q = \ln \mathrm{Sp}\, e^{-\beta H}, \tag{1.193}$$

где H – гамильтониан системы, $\beta = 1/(kT)$ – обратная температура, $\Phi = -F/(kT)$ – потенциал Масье – Планка, F– свободная энергия, Q – статистическая сумма для канонического ансамбля Гиббса.

Для большого канонического ансамбля Гиббса квазиравновесное распределение (1.186) переходит в статистический оператор большого канонического ансамбля Гиббса

$$\rho = exp\{-\Phi - \beta\,(H - \mu N)\}, \tag{1.194}$$

$$\Phi = \Phi(V, \beta, \beta\mu) = \ln Q = \ln \mathrm{Sp}\, e^{-\beta(H-\mu N)}, \qquad (1.195)$$

где H – гамильтониан системы, N – оператор полного числа частиц, μ – химический потенциал, $\Phi = -\Omega/(kT)$ – потенциал Масье – Планка, Ω – термодинамический потенциал для большого ансамбля Гиббса, Q – статистическая сумма для большого канонического ансамбля Гиббса.

Максимальность энтропии для квазиравновесного распределения

Покажем, что квазиравновесное распределение, описываемое статистическим оператором (1.186), соответствует максимуму информационной энтропии (1.135) среди всех статистических операторов с теми же средними $\mathcal{P}_m$. Доказательство основано на неравенстве выпуклости О. Клейна [111].

Пусть A и B – самосопряженные (неограниченные) операторы со спектром, лежащим в области определения выпуклой сверху функции f. Тогда

$$\mathrm{Sp}(f(A) - f(B) - (A - B)f'(B)\,) \leq 0. \qquad (1.196)$$

Действительно, пусть ϕ_i, Ψ_i– полные ортонормированные системы собственных функций A и B , a_i и b_i – соответствующие собственные значения $A\phi_i = a_i\phi_i$, $B\psi_i = b_i\psi_i$. Тогда получим

$$\begin{aligned}\phi_i[f(A) - f(B) - (A - B)f'(B)] &= \\ = f(a_i) - \sum_j |(\phi_i\psi_j)|^2(f(b_j) - (a_i - b_j)f'(b_j)) &= \\ = \sum_j |(\phi_i\psi_j)|^2[(f(a_i) - f(b_j) - (a_i - b_j)f'(b_j)] &\leq 0, \qquad (1.197)\end{aligned}$$

так как выражение под знаком суммы положительно из-за выпуклости функции f.

Функция $f(x) = -x\ln x$ является функцией, выпуклой сверху, поэтому из неравенства Клейна (1.196) следует, что

$$\mathrm{Sp}(A\ln A) - \mathrm{Sp}(A\ln B) \geq \mathrm{Sp}(A - B), \qquad (1.198)$$

где A и B – положительно определенные самосопряженные операторы.

Положим в (1.198) $A = \rho$, $B = \rho_q$, где

$$\mathrm{Sp}(\mathcal{P}_m\,\rho) = \mathrm{Sp}(\mathcal{P}_m\,\rho_q), \qquad (1.199)$$

получим
$$\mathrm{Sp}(\rho\,\ln\rho) - \mathrm{Sp}(\rho\,\ln\rho_q) \geq \mathrm{Sp}(\rho - \rho_q) = 0, \tag{1.200}$$
т.е.
$$-\,\mathrm{Sp}(\rho\,\ln\rho_q) \geq -\,\mathrm{Sp}(\rho\,\ln\rho) \tag{1.201}$$
или с учетом (1.198)
$$-\,\mathrm{Sp}(\rho_q\,\ln\rho_q) \geq -\,\mathrm{Sp}(\rho\,\ln\rho). \tag{1.202}$$

Таким образом, энтропия квазиравновесного распределения больше или равна энтропии, соответствующей любому статистическому оператору, с такими же значениями $\mathcal{P}_m$, что и требовалось доказать.

Термодинамические равенства в квантовой статистике

В квантовой статистике имеют место такие же термодинамические равенства, как в классической. Для того чтобы получить эти соотношения, выведем сначала формулу для дифференцирования экспоненты $e^{A(\alpha)}$ по параметру α, где $A(\alpha)$– произвольный оператор, зависящий от параметра α. Для этого нужно разложить в ряд по δA экспоненту $e^{A+\delta A}$ и ограничиться первым членом. Операторы $A(\alpha)$ и $A(\alpha')$, а следовательно и A и $\delta A = B$, не коммутируют, и поэтому при разложении экспоненты нужно соблюдать осторожность. Введем вспомогательный оператор $\mathcal{K}$ по соотношению
$$e^{(A+B)\tau} = \mathcal{K}(\tau)\,e^{A\tau}\,. \tag{1.203}$$
Оператор $\mathcal{K}(\tau)$ удовлетворяет начальному условию $\mathcal{K}(0) = 1$. Выражение (1.203) можно дифференцировать по τ без дополнительных предосторожностей, так как $(A + B)\delta\tau$ коммутирует с $(A + B)$. После дифференцирования (1.203) по τ получим операторное дифференциальное уравнение для $\mathcal{K}(\tau)$
$$\frac{\partial\mathcal{K}}{\partial t} = \mathcal{K}e^{A\tau}\,B\,e^{-A\tau}, \qquad \mathcal{K}(0) = 1, \tag{1.204}$$
которое эквивалентно операторному интегральному уравнению
$$\mathcal{K}(\tau) = 1 + \int\limits_0^{\tau} \mathcal{K}(\tau_1)e^{A\tau_1}\,B\,e^{-A\tau_1}\,d\tau_1. \tag{1.205}$$

Итерация этого уравнения дает разложение $\mathcal{K}$ по степеням B. Ограничиваясь первым приближением, получим

$$\mathcal{K}(\tau) \cong 1 + \int\limits_0^1 e^{A\tau_1}\, B\, e^{-A\tau_1}\, d\tau_1, \tag{1.206}$$

а следовательно

$$e^{A+B} \cong \left(1 + \int\limits_0^1 e^{A\tau}\, B\, e^{-A\tau}\, d\tau\right) e^A, \tag{1.207}$$

т.е.

$$\delta e^A = \int\limits_0^1 e^{A\tau}\delta A\, e^{-A\tau}\, e^A\, d\tau \tag{1.208}$$

или

$$\frac{d}{d\alpha}\, e^{A(\alpha)} = \int\limits_0^1 e^{A\tau}\, \frac{dA}{d\tau}\, e^{-A\tau}\, e^A\, d\tau, \tag{1.209}$$

что и дает искомое правило дифференцирования операторной экспоненты по τ. Применим правило (1.209) к дифференцированию (1.187) по $\mathcal{F}_m(t)$. Получим

$$\begin{aligned}\frac{\delta\Phi(t)}{\delta\mathcal{F}_m(t)} &= \frac{\mathrm{Sp}\left(\frac{\delta}{\delta\mathcal{F}_m(t)} e^{-\sum_k \mathcal{F}_k(t)\mathcal{P}_k}\right)}{\mathrm{Sp}\, e^{-\sum_k \mathcal{F}_k(t)\mathcal{P}_k}} = \\ &= -\frac{\mathrm{Sp}\int\limits_0^1 d\tau\, e^{\tau\sum_k \mathcal{F}_k(t)\mathcal{P}_k}\, \mathcal{P}_m\, e^{-\tau\sum_k \mathcal{F}_k(t)\mathcal{P}_k} e^{-\sum_k \mathcal{F}_k(t)\mathcal{P}_k} d\tau}{\mathrm{Sp}\, e^{-\sum_k \mathcal{F}_k(t)\mathcal{P}_k}} = \\ &= -\,\mathrm{Sp}(e^{-\Phi-\sum_k \mathcal{F}_k(t)\mathcal{P}_k}\mathcal{P}_m) = -\left\langle \mathcal{P}_m\right\rangle_q^t,\end{aligned} \tag{1.210}$$

т.е. такое же соотношение, как и в классической статистике (1.154), но с заменой классического усреднения на квантовое. Для квантового случая остаются справедливыми и другие термодинамические равенства (1.172)–(1.176). Например,

$$\frac{\delta S(t)}{\delta\left\langle \mathcal{P}_m\right\rangle^t} = \mathcal{F}_m(t). \tag{1.211}$$

Таким образом, правило дифференцирования (1.209) при вычислении первых производных от Φ не вносит ничего нового по сравнению с классическим случаем, но для вычисления вторых производных от Φ оно весьма существенно. Дифференцируя тождество (1.210) по $\mathcal{F}_m(t)$ и используя (1.209), получим

$$\frac{\delta^2\Phi(t)}{\delta\mathcal{F}_n(t)\delta\mathcal{F}_m(t)} = -\frac{\partial\left\langle\mathcal{P}_n\right\rangle_q^t}{\partial\mathcal{F}_m(t)} = -\frac{\partial\left\langle\mathcal{P}_m\right\rangle_q^t}{\partial\mathcal{F}_n(t)} = \\ = \int\limits_0^1 d\tau \left\langle \, (\mathcal{P}_n - \langle\mathcal{P}_n\rangle_q^t)(\mathcal{P}_m(\tau) - \langle\mathcal{P}_m\rangle_q^t) \,\right\rangle_q^t, \quad (1.212)$$

где

$$\mathcal{P}_m(\tau) = e^{-\tau S(\mathcal{P}_k,t)}\mathcal{P}_m\, e^{\tau S(\mathcal{P}_k,t)}. \quad (1.213)$$

Таким образом, в соотношениях (1.177) классические корреляционные функции (1.178) заменяются на квантовые корреляционные функции:

$$(\mathcal{P}_n,\, \mathcal{P}_m)^t = \int\limits_0^1 d\tau\, \left\langle \mathcal{P}_n(\, e^{-\tau S(\mathcal{P}_k,t)}\, \mathcal{P}_m\, e^{\tau S(\mathcal{P}_k,t)} - \langle\mathcal{P}_m\rangle^t) \right\rangle_q^t. \quad (1.214)$$

Ниже рассмотрим несколько примеров квазиравновесных распределений.

Слабонеидеальный газ

Для описания состояния слабонеидеального газа в классической статистике достаточно задания одночастичной функции распределения

$$f_1(p_1, r_1, t) = \int \frac{dp_2, dr_2 \ldots dp_N, dr_N}{(N-1)!h^{3(N-1)}}\rho(p_1 r_1 \ldots p_N, r_N, t), \quad (1.215)$$

подчиняющейся условию нормировки

$$\int \frac{dp_1 dr_1}{h^3} f_1(p_1, r_1, t) = N. \quad (1.216)$$

Функцию распределения можно рассматривать как среднее значение динамической переменной – одночастичной плотности в фазовом пространстве

$$n_1(p, r) = \sum_{j=1}^{N} \delta(p - p_j)\, \delta(r - r_j), \quad (1.217)$$

которая широко использовалась Ю.Л. Климонтовичем в теории неравновесных процессов в плазме [122]. Действительно,

$$\langle n_1(p,r)\rangle^t = \int \frac{dp_1, dr_1 \dots dp_N, dr_N}{N! h^{3N}} \rho(p_1 r_1 \dots p_N, r_N, t) \times \\ \times \sum_j \delta(p-p_j)\,\delta(r-r_j) = \frac{f_1(p,r,t)}{h^3}. \quad (1.218)$$

Поэтому вполне естественно искать квазиравновесное распределение для слабонеидеального газа на основе экстремума информационной энтропии (1.136) при дополнительном условии задания средних $\langle n_1(p,r)\rangle^t$ как фиксированных функций p, r, t и при сохранении нормировки. Для этого нужно искать безусловный экстремум функционала

$$-\int d\Gamma \rho \{\ln\rho + \int dp\, dr\, a_1(p,r,t)\, n_1(p,r) + \Phi(t) - 1\}, \quad (1.219)$$

где $a_1(p,r,t)$ и $(\Phi(t)-1)$–лагранжевы множители. Варьируя (1.219) по ρ и приравнивая вариацию нулю, получим уравнение

$$\ln\rho + \int dp\, dr\, a_1(p,r,t)\, n_1(p,r) + \Phi(t) = 0, \quad (1.220)$$

откуда найдем неравновесную функцию распределения

$$\rho_q = exp\{-\Phi(t) - \int dp\, dr\, a_1(p,r,t)\, n_1(p,r)\} = \\ = Q_q^{-1}\, exp\{-\int dp\, dr\, a_1(p,r,t)\, n_1(p,r)\}, \quad (1.221)$$

где

$$Q_q = e^{\Phi(t)} = \int d\Gamma\, \exp\{-\int dp\, dr\, a_1(p,r,t)\, n_1(p,r)\}. \quad (1.222)$$

Формулу (1.221) удобно записать в следующем виде:

$$\rho_q(p_1 r_1 \dots p_N, r_N, t) = Q_q^{-1}\, \exp\{-\sum_{j=1}^{N} a_1(p_j, r_j, t)\}. \quad (1.223)$$

Функция $a_1(p,r,t)$ должна быть определена из условия

$$\langle n_1(p,r)\rangle^t = \langle n_1(p,r)\rangle_q^t\,, \quad (1.224)$$

где

$$\langle \ldots \rangle_q = \int \frac{dp_1, dr_1 \ldots dp_N, dr_N}{N! h^{3N}} \, \rho_q(p_1 r_1 \ldots p_N, r_N, t) \ \ldots \tag{1.225}$$

есть усреднение с квазиравновесной функцией распределения, а $\langle \ldots \rangle^t$ – усреднение с истинной функцией распределения. Используя явный вид $n(p,r)$ (1.217) и формулу (1.223), из (1.224) получим

$$\begin{aligned} \frac{f_1(p,r,t)}{h^3} = Q_q^{-1} \int \frac{dp_1, dr_1 \ldots dp_N, dr_N}{N! h^{3N}} \, e^{-\sum_{j=1}^{N} a_1(p_j, r_j, t)} \times \\ \times \sum_{k=1}^{N} \delta(p - p_k) \, \delta(r - r_k) = \\ = N \, e^{-a_1(p,r,t)} \, Q_q^{-1} \int \frac{dp_2, dr_2 \ldots dp_N, dr_N}{N! h^{3N}} \, e^{-\sum_{j=2}^{N} a_1(p_j, r_j, t)}, \end{aligned} \tag{1.226}$$

или, воспользовавшись условием нормировки (1.218),

$$\frac{f_1(p,r,t)}{h^3} = \frac{N \, e^{-a_1(p,r,t)}}{\int dp \, dr \, e^{-a_1(p,r,t)}}. \tag{1.227}$$

Это уравнение для функции $a_1(p,r,t)$ имеет очевидное решение

$$e^{-a_1(p,r,t)} = f_1(p,r,t), \tag{1.228}$$

согласующееся с нормировкой (1.216). Следовательно, лагранжев множитель $a_1(p,r,t)$ совпадает с логарифмом функции распределения

$$a_1(p,r,t) = -\ln f_1(p,r,t). \tag{1.229}$$

Таким образом, согласно (1.223), квазиравновесная функция распределения имеет вид

$$\rho_q(p_1 r_1 \ldots p_N, r_N, t) = Q_q^{-1} \prod_j f_1(p_j, r_j, t), \tag{1.230}$$

где

$$Q_q = \int d\Gamma \prod_j f_1(p_j, r_j, t) = \frac{1}{N!} \left(\int \frac{f_1(p,r,t) \, dp \, dr}{h^3} \right)^N . \tag{1.231}$$

Следовательно,

$$\rho_q(p_1 r_1 \dots p_N, r_N, t) = \prod_{j=1}^{N} e^{-1}\, f_1(p_j, r_j, t). \tag{1.232}$$

Энтропия квазиравновесного распределения

$$\begin{aligned} S = -\left\langle \ln \rho_q \right\rangle_q = \ln Q_q + \int dp\, dr\, a_1(p,r,t)\, \left\langle n_1(p,r) \right\rangle_q^t = \\ = \ln Q_q + \int dp\, dr\, a_1(p,r,t)\, \left\langle n_1(p,r) \right\rangle^t = \\ = \ln Q_q + \int \frac{dp\, dr}{h^3}\, a_1(p,r,t)\, f_1(p,r,t), \end{aligned} \tag{1.233}$$

или с учетом (1.229), (1.231)–

$$\begin{aligned} S(t) = N \ln e - \int \frac{dp\, dr}{h^3}\, f_1(p,r,t)\, \ln f_1(p,r,t) = \\ = -\int \frac{dp\, dr}{h^3}\, f_1(p,r,t)\, \ln \left(\frac{f_1(p,r,t)}{e} \right), \end{aligned} \tag{1.234}$$

т.е. совпадает с больцмановской энтропией.

Распределение (1.232) мы назвали квазиравновесным не потому, что оно описывает состояние, близкое к статистически равновесному. Одночастичные функции распределения f_1, из которых она построена, могут быть далеки от равновесия. *Термин "квазиравновесная функция распределения" означает, что мы пользуемся огрубленным описанием неравновесного состояния и интересуемся лишь информацией, заключающейся в одночастичной функции распределения, что возможно для газа достаточно малой плотности.*

Выражение "квазиравновесное распределение" указывает на использование квазитермодинамического описания неравновесного состояния. Действительно, функциональные переменные $\left\langle n_1(p,r) \right\rangle^t$ и $a_1(p,r,t)$ являются термодинамически сопряженными в том смысле, что могут быть получены при вариации функционалов Q_q и S:

$$\frac{\delta \ln Q_q}{\delta a_1(p,r,t)} = -\left\langle n_1(p,r) \right\rangle_q^t = -\left\langle n_1(p,r) \right\rangle^t = -\frac{f_1(p,r,t)}{h^3}, \tag{1.235}$$

$$\frac{\delta S(t)}{\delta \left\langle n_1(p,r) \right\rangle_q^t} = \frac{\delta S(t)}{\delta \left\langle n_1(p,r) \right\rangle^t} = a_1(p,r,t) = -\ln\, f_1(p,r,t). \tag{1.236}$$

Эти формулы – частный случай формул (1.153), (1.154), неравновесной статистической термодинамики и справедливы для состояний, далеких от равновесных.

Неидеальный газ

Построим квазиравновесное распределение для неидеального газа, следуя работе [154]. Неравновесное состояние неидеального газа определяется не только одночастичной функцией распределения, но и двучастичной. Поэтому для неидеального газа естественно ввести наряду с одночастичной динамическую переменную двучастичной плотности в фазовом пространстве

$$n_2(p\,r, p'r') = \sum_{j \neq k}^{N} \delta(p - p_j)\, \delta(r - r_j) \delta(p' - p_k)\, \delta(r' - r_k), \qquad (1.237)$$

среднее значение которой определяет двучастичную функцию распределения

$$\langle n_2(pr, p'r') \rangle^t = \frac{f_2(pr, p'r', t)}{h^6}, \qquad (1.238)$$

$$f_2(pr, p'r', t) = \int \frac{dp_3 dr_3 \dots dp_N dr_N}{(N-2)! h^{3(N-2)}}\, \rho(pr,\, p'r', p_3 r_3 \dots p_N r_N, t), \quad (1.239)$$

обладающую нормировкой

$$\int \frac{dpdr\, dp'dr'}{h^6}\, f_2(pr,\, p'r', t) = N(N-1). \qquad (1.240)$$

Квазиравновесное распределение следует теперь искать из экстремума информационной энтропии (1.136) при дополнительных условиях сохранения средних $\langle n_1(p,r) \rangle^t$, $\langle n_2(pr, p'r') \rangle^t$ и нормировки. Для этого нужно искать безусловный экстремум функционала

$$-\int d\Gamma \rho \{ \ln \rho + \Phi(t) - 1 + \int dpdr\, a_1(p,r,t)\, n_1(p,r) + \\ + \frac{1}{2} \int dpdr\, dp'dr'\, a_2(pr,\, p'r', t)\, n(pr,\, p'r') \}\,, \qquad (1.241)$$

где $\Phi(t) - 1$, $a_1(p,r,t)$ и $\frac{1}{2} a_2(pr,\, p'r', t)$ – лагранжевы множители.

Из требования равенства нулю вариации функционала (1.241) получим

$$\rho_q = Q_q^{-1} \exp\{-\int dpdr\, a_1(p,r,t)\, n_1(p,r) - \\ - \frac{1}{2}\int dpdr\, dp'dr' a_2(pr,\, p'r',t)\, n_2(pr,\, p'r')\} \qquad (1.242)$$

или в более явной форме

$$\rho_q = Q_q^{-1} \exp\{-\sum_{j=1}^{N} a_1(p_j,r_j,t) - \sum_{j<k}^{N} a_2(p_jr_j,\, p_kr_k,t)\}\,, \qquad (1.243)$$

где

$$Q_q = \int d\Gamma\, \exp\{-\sum_{j=1}^{N} a_1(p_j,r_j,t) - \sum_{j<k}^{N} a_2(p_jr_j,\, p_kr_k,t)\}\,. \qquad (1.244)$$

Функции $a_1(p,r,t)$ и $a_2(pr,\, p'r',t)$ определяются из условий

$$\langle n_1(pr)\rangle_q^t = \langle n_1(pr)\rangle^t\,, \qquad \langle n_2(pr,\, p'r')\rangle_q^t = \langle n_2(pr,\, p'r')\rangle^t\,, \qquad (1.245)$$

которые в нашем случае имеют вид

$$Q_q^{-1}\int \frac{dp_2dr_2\ldots dp_Ndr_N}{(N-1)!h^{3N}}\, \exp\{-\sum_{j=1}^{N} a_1(p_j,r_j,t) - \\ - \sum_{j<k}^{N} a_2(p_jr_j,\, p_kr_k,t)\} = \frac{f_1(p_1r_1t)}{h^3},$$

$$Q_q^{-1}\int \frac{dp_3dr_3\ldots dp_Ndr_N}{(N-2)!h^{3N}}\, exp\{-\sum_{j=1}^{N} a_1(p_j,r_j,t) - \\ - \sum_{j<k}^{N} a_2(p_jr_j,\, p_kr_k,t)\} = \frac{f_2(p_1r_1,\, p_2r_2,t)}{h^6}. \qquad (1.246)$$

Формулы (1.243), (1.244), (1.246) полностью определяют квазиравновесное распределение для неидеального газа. Для этого нужно разрешить уравнения (1.246) относительно $a_1(p,r,t), a_2(pr,\, p'r',t)$ и подставить значения в (1.243), (1.244). Тогда ρ_q будет зависеть лишь от $f_1(p,r,t)$, $f_2(pr,\, p'r',t)$.

Для энтропии квазиравновесного распределения (1.242) получим

$$S = -\left\langle \ln \rho_q \right\rangle^t = \ln Q_q + \int dp\, dr\, a_1(p,r,t) \left\langle n_1(pr) \right\rangle^t + \\ + \frac{1}{2} \int dpdr\, dp'dr'\, a_2(pr,\, p'r',t)\ \left\langle n_2(pr,\, p'r') \right\rangle^t = \\ = \ln Q_q + \int \frac{dpdr}{h^3}\, a_1(p,r,t)\, f_1(pr,t) + \\ + \frac{1}{2} \int \frac{dpdr\, dp'dr'}{h^6}\, a_2(pr,\, p'r',t)\, f_2(pr,\, p'r',t). \quad (1.247)$$

Формулы (1.247), (1.246), (1.244) принципиально решают задачу определения энтропии неидеального газа. После исключения из (1.247) функций $a_1(p,r,t)$, $a_2(pr,\, p'r',t)$ с помощью (1.246) получим замкнутое выражение для энтропии в виде функционала от $f_1(p,r,t)$ и $f_2(pr,\, p'r',t)$.

В частном случае статистического равновесия имеем

$$a_1(pr) = a_1(p) = \frac{p^2}{2m\, kT}, \qquad a_2(pr,\, p'r') = a_2(r,r') = \frac{\Phi(|r-r'|)}{kT}, \quad (1.248)$$

где $\Phi(|r-r'|)$ – потенциал парного взаимодействия, T – температура, k – постоянная Больцмана, m – масса частиц, и формулы (1.243), (1.244), (1.247) приводятся к функции распределения канонического ансамбля Гиббса

$$\rho = Q^{-1} = \exp\{-\left(\sum_j \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{j\neq k}^{N} \Phi(|r_j - r'_k|)\right)/kT\} \quad (1.249)$$

и следовательно, к точному значению энтропии неидеального газа.

Для частного случая малой плотности газа можно получить явное выражение для функционала энтропии разрешив относительно a_1 и a_2 уравнения (1.246). Введем обобщенную функцию Майера

$$m(p_j r_j,\, p_k r_k, t) = \exp\{-a_2(p_j r_j,\, p_k r_k, t)\} - 1, \quad (1.250)$$

которая, как видно из (1.248), в случае равновесия совпадает с обычной функцией Майера

$$\exp\{-\frac{\Phi(|r_j - r_k|)}{kT}\} - 1. \quad (1.251)$$

Поскольку квазиравновесная функция распределения (1.243) при удалении любых двух молекул друг от друга и от прочих частиц должна распадаться на произведение соответствующих одночастичных функций, то лагранжев множитель $a_2(p_jr_j,\, p_kr_k,t)$ отличен от нуля лишь в области $|r_j - r_k| \le r_0$, где r_0– эффективный радиус взаимодействия молекул. Следовательно, $m(p_jr_j,\, p_kr_k,t)$ отлично от нуля в той же самой области. Поэтому можно приближенно положить

$$\exp\{-\sum_{j<k}^{N} a_2(p_jr_j,\, p_kr_k,t)\} = \prod_{j<k}^{N}\{1 + m(p_jr_j,\, p_kr_k,t) \cong$$
$$\cong 1 + \sum_{j<k}^{N} m(p_jr_j,\, p_kr_k,t) + \dots \quad (1.252)$$

Если подставить это разложение в формулы (1.244), (1.246), то в нулевом приближении по плотности в (1.244) и (1.246) для $f_1(p_1,r_1,t)$ следует оставить лишь первый член разложения, а в формуле (1.246) для $f_2(p_1r_1,\, p_2r_2,t)$ сохранить под интегралом множитель $1{+}m(p_1r_1,\, p_2r_2,t)$. Это следует из того, что при интегрировании обобщенной функции Майера $m(p_jr_j,\, p_kr_k,t)$ по r_j и r_k появляется малый параметр - плотность. Поскольку в формуле (1.246) для f_2 нет интегрирования по r_1 и r_2, то в ней этот множитель должен быть сохранен. Теперь

$$Q_q = \int d\Gamma\, exp\{-\sum_{j=1}^{N} a_1(p_j,r_j,t)\} = \frac{1}{N!}\left(\int \frac{dp\,dr}{h^3}\, e^{-a_1(p,r,t)}\right)^N,$$

$$\frac{f_1(p_1r_1,t)}{h^3} = Q_q^{-1}\int \frac{dp_2\,dr_2 \dots dp_N\,dr_N}{(N-1)!h^{3N}}\, \exp\{-\sum_{j=1}^{N} a_1(p_j,r_j,t)\} =$$
$$= \frac{N\, e^{-a_1(p,r,t)}}{\int dp\,dr\, e^{-a_1(p,r,t)}},$$

$$\frac{f_2(p_1r_1,\, p_2r_2,t)}{h^6} = Q_q^{-1}\int \frac{dp_3dr_3 \dots dp_N\,dr_N}{(N-2)!h^{3N}}\, \exp\{-\sum_{j=1}^{N} a_1(p_j,r_j,t)\}\times$$
$$\times\,(1 + m(p_1r_1,\, p_2\,r_2)) =$$
$$= \frac{N^2}{(\int dp\,dr\, e^{-a_1(p,r,t)})^2}\, e^{-a_1(p,r,t)-a_1(p_2r_2,t)-a_2(p_1r_1,p_2r_2,t)}. \quad (1.253)$$

Эти уравнения имеют очевидное решение:

$$a_1(p_1r_1,t) = -\ln f_1(p_1r_1,t),$$
$$a_2(p_1r_1,p_2r_2,t) = -\ln \frac{f_2(p_1r_1,p_2r_2,t)}{f_1(p_1r_1,t)f_1(p_2r_2,t)}, \quad (1.254)$$

которое согласуется с нормировкой (1.216) функции $f_1(p,r,t)$. Поскольку Q_q имеет прежний вид, формула (1.247) приводит к выражению для энтропии

$$S = -\int \frac{dp\,dr}{h^3} f_1(pr,t) \ln\left(\frac{f_1(pr,t)}{e}\right) -$$
$$-\frac{1}{2}\int \frac{dp_1\,dr_1, dp_2\,dr_2}{h^6} f_2(p_1r_1,p_2r_2,t) \ln \frac{f_2(p_1r_1,p_2r_2,t)}{f_1(p_1r_1,t)f_1(p_2r_2,t)}. \quad (1.255)$$

Первый член этой формулы совпадает с обычной больцмановской энтропией (1.132), а второй учитывает парные корреляции между частицами и поэтому называется корреляционной энтропией. Подынтегральное выражение второго члена отлично от нуля в области порядка радиуса взаимодействия между частицами, и поэтому второй член пропорционален плотности. Заметим, что (1.255) не является точной энтропией неидеального газа, а дает первые два члена ее разложения по плотности, так как уравнения (1.246) были решены приближенно по малости плотности.

Формула (1.255) для энтропии неидеального газа была предложена ранее Г.Грином, который исходил из гиббсовского определения энтропии

$$S = -\left\langle \ln \rho(p_1r_1,\dots p_Nr_N,t)\right\rangle. \quad (1.256)$$

Затем он с помощью комулянтного разложения $\ln\rho$ получил формулу (1.255) и следующие к ней поправки, учитывающие тройные и более высокие корреляции. Однако гиббсовская энтропия не может изменяться во времени, так как ρ удовлетворяет уравнению Лиувилля, поэтому не может описывать неравновесные состояния и пригодна только для состояний статистического равновесия.

В изложенном выше методе энтропия определяется с помощью квазиравновесного распределения по формуле (1.247) и может описывать неравновесное состояние. Если для описания состояния газа недостаточно учета парных корреляций, а нужно учитывать корреляционные функции вплоть до s-частичной, то изложенный метод построения квазиравновесного распределения легко обобщается и на этот случай, при этом требуется ввести в рассмотрение динамические переменные плотностей в фазовом пространстве $1, 2 \ldots,$ s-частиц. Корреляционная энтропия для неравновесного случая была получена Ю. Л. Климонтовичем [84].

Локально-равновесное распределение

Описание неравновесного состояния с помощью одночастичной функции распределения, рассмотренное выше, хотя и годится для случая сильно неравновесных состояний, но пригодно лишь для слабо неидеального газа, а переход к описанию с помощью большого числа функций распределения высшего порядка приводит к слишком большим трудностям. Однако хорошо известно, что не только для газов, но и для жидкостей в широкой области значений параметров применимо гидродинамическое описание неравновесных процессов с помощью зависящих от координат и времени плотностей энергии, числа частиц, импульса или соответствующих им температуры, химического потенциала, массовой скорости. Такое описание делается обычно на макроскопическом уровне и возможно даже для систем с сильным взаимодействием между частицами, если процессы переноса энергии, массы и импульса происходят достаточно медленно во времени и характеризуются достаточно малыми пространственными градиентами температуры, плотности, массовой скорости. Они должны быть настолько малы, чтобы состояние мало отличалось от локально равновесного, т.е. подобного равновесному, но с зависящими от координат и времени параметрами.

Рассмотрим однокомпонентную систему частиц – газ или жидкость с гамильтонианом

$$H = \sum_j \frac{P_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \Phi(|x_j - x_k|). \tag{1.257}$$

Ограничимся рассмотрением случая классической механики. Поскольку при гидродинамическом описании однокомпонентной системы неравновесное состояние определяется заданием средних плотностей энергии, импульса и числа частиц, то нужно построить соответствующие динамические переменные.

Плотности энергии соответствует динамическая переменная

$$H(x) = \sum_j \left(\frac{P_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \Phi(|x_j - x_k|) \right) \delta(x_j - x_), \tag{1.258}$$

функция точки x и фазовой точки $p_1 x_1, \dots p_N x_N$. Действительно, интеграл от $H(x)$ по всему пространству

$$\int H(x)\, dx = H. \tag{1.259}$$

есть гамильтониан системы.

Плотности числа частиц соответствует

$$n(x) = \sum_j \delta(x_j - x), \tag{1.260}$$

причем

$$\int n(x)\, dx = N \tag{1.261}$$

это полное число частиц.

Плотности импульса соответствует

$$p(x) = \sum_j p_j\, \delta(x_j - x), \tag{1.262}$$

где

$$\int p(x) dx = P \tag{1.263}$$

есть полный импульс.

Величины $H(x)$, $n(x)$, $p(x)$ являются плотностями интегралов движения H, N, P. Их фурье-компоненты

$$H_k = \int e^{-i(kx)}\, H(x)\, dx, \quad n_k = \int e^{-i(kx)}\, n(x)\, dx,$$
$$p_k = \int e^{-i(kx)}\, p(x)\, dx \tag{1.264}$$

при $k = 0$ есть интегралы движения (смысл N как интеграла движения становится ясен в квантовой механике). При малых, но не равных нулю k (что соответствует малым пространственным градиентам) эти величины меняются медленно, поэтому могут описывать близкое к равновесию состояние.

Найдем квазиравновесное распределение из экстремума информационной энтропии (1.136) при дополнительных условиях: фиксированы плотности энергии $\langle H(x) \rangle$, числа частиц $\langle n(x) \rangle$, импульса $\langle p(x) \rangle$ как заданные функции своих переменных (пространства и времени) и при сохранении нормировки. Такое квазиравновесное распределение мы будем называть локально-равновесным. Ищем абсолютный экстремум функционала

$$-\int\rho\{\ln\rho+\Phi(t)-1+\int\beta(x,t)\,(H(x)-$$
$$-\,(\mu(x,t)-\frac{m}{2}v^2(x,t)\,)n(x)-v(x,t)\cdot p(x)\,)dx\}\,d\Gamma. \quad (1.265)$$

Здесь ρ – функция фазовых переменных $p_1x_1,\dots p_Nx_N$, а функции

$$\Phi(t)-1,\ \beta(x,t),\ -\beta(x,t)(\mu(x,t)-\frac{m}{2}v^2(x,t)),\ -\beta(x,t)v(x,t)$$

являются лагранжевыми множителями. Такой выбор лагранжевых множителей связан с тем, что параметр $\beta(x,t)$ (играющий роль обратной температуры) должен быть сопряжен не с $H(x)$, а с $H'(x)$– плотностью энергии в системе, движущейся вместе с элементом жидкости со скоростью $v(x,t)$, совпадающей с массовой скоростью в данной точке и в данный момент времени. В этой системе

$$\begin{aligned} p'_j &= p_j - m\,v(x,t),\\ p'(x) &= p(x) - n(x)\,m\,v(x,t),\\ H'(x) &= H(x) - v(x,t)\,p(x) + \frac{m}{2}v^2(x,t)\,n(x), \end{aligned} \quad (1.266)$$

причем $v(x,t)$ выбрана так, чтобы

$$\langle p'(x)\rangle^t = \langle p(x)\rangle^t + \langle n(x)\rangle^t\,m\,v(x,t) = 0, \quad (1.267)$$

т.е. совпадает с массовой скоростью в точке x в момент времени t. Такое преобразование можно рассматривать как галилеевское только если массовая скорость $v(x,t)$ не зависит от времени, когда можно перейти к координатам $x'_j = x_j - v(x)t$. Если это не так, то преобразование (1.266) лишь близко к галилеевскому для медленно меняющейся массовой скорости. Если $v(x,t)$ зависит от времени, то переход к системе координат, движущейся вместе с элементом жидкости, есть переход в неинерциальную систему и приводит к появлению в преобразованной энергии дополнительных неинерциальных членов. Такое преобразование (в канонической форме) оказывается полезным для введения локально-равновесного распределения в лагранжевой системе координат, сопровождающей движение среды не только по скорости, но и по ускорению [107]. Эта задача рассматривалась для кристаллической решетки, когда в качестве параметров квазиравновесного состояния нужно ввести и поле деформации [107, 113].

Из условия обращения в нуль вариации (1.244) получим искомое квазиравновесное, т.е. локально-равновесное распределение

$$\rho_l = \exp\{-\Phi(t) - \int \beta(x,t)\,(H'(x) - \mu(x,t)n(x)\,)\,dx\} =$$
$$= \exp\{-\Phi(t) - \int \beta(x,t)\,[H(x) -$$
$$- (\mu(x,t) - \frac{m}{2}v^2(x,t)\,)n(x) - v(x,t)\cdot p(x)\,]\,dx\} \quad (1.268)$$

Функционал Масье – Планка $\Phi(t)$ находится из условия нормировки ρ_l и равен

$$\Phi(t) = \ln \int \exp\{-\int \beta(x,t)\,(H'(x) - \mu(x,t)n(x)\,)dx\}\,d\Gamma\}. \quad (1.269)$$

Если $\beta(x)$, $\mu(x,t)$, $v(x,t)$ постоянны в пространстве и времени, то локально-равновесное распределение (1.268) переходит в

$$\rho = \exp\{-\Phi - \beta\,(H(x) - \frac{v\,P}{m} + \frac{m\,v^2}{2}\,N - \mu N)\} =$$
$$= \exp\{-\Phi - \beta\,(H' - \mu N)\}, \quad (1.270)$$

т.е. в распределение Гиббса для большого канонического ансамбля системы, движущейся как целое со скоростью v.

Для того чтобы выяснить смысл параметров $\beta(x,t)$, $\mu(x,t)$ в общем случае, рассмотрим термодинамические равенства

$$\frac{\delta\Phi(t)}{\delta\beta(x,t)} = -\left\langle H'(x)\right\rangle_l^t, \quad \frac{\delta\Phi(t)}{\delta(\beta(x,t)\mu(x,t))} = -\left\langle n(x)\right\rangle_l^t, \quad (1.271)$$

где

$$\langle\ldots\rangle_l^t = \int \rho_l(p_1x_1,\ldots p_Nx_N,t)\ldots d\Gamma \quad (1.272)$$

есть усреднение по локально-равновесному распределению.

В соответствии с нашим условием самосогласованного выбора параметров (1.154) полагаем

$$\left\langle H(x)\right\rangle_l^t = \left\langle H(x)\right\rangle^t, \qquad \left\langle n(x)\right\rangle_l^t = \left\langle n(x)\right\rangle^t, \quad (1.273)$$

следовательно, и

$$\left\langle H'(x)\right\rangle_l^t = \left\langle H'(x)\right\rangle^t, \quad (1.274)$$

поэтому термодинамические равенства (1.271) принимают вид

$$\frac{\delta\Phi(t)}{\delta\beta(x,t)} = -\left\langle H'(x)\right\rangle^t, \quad \frac{\delta\Phi(t)}{\delta(\beta(x,t)\mu(x,t))} = -\left\langle n(x)\right\rangle^t. \qquad (1.275)$$

Энтропия в локально-равновесном состоянии равна

$$S(t) = \Phi(t) + \int \beta(x,t)\,(\left\langle H'(x)\right\rangle_l^t - \mu(x,t)\left\langle n(x)\right\rangle_l^t)\,dx =$$
$$= \Phi(t) + \int \beta(x,t)\,(\left\langle H'(x)\right\rangle^t - \mu(x,t)\left\langle n(x)\right\rangle^t)\,dx. \qquad (1.276)$$

Варьируя (1.276) с учетом (1.275), получим

$$\frac{\delta S(t)}{\delta\left\langle H'(x)\right\rangle^t} = \beta(x,t), \quad \frac{\delta S(t)}{\delta\left\langle n(x)\right\rangle^t} = -\beta(x,t)\mu(x,t). \qquad (1.277)$$

Сравнивая (1.275)-(1.277) с (1.176), (1.175), замечаем, что $\beta(x,t)$ играет роль обратной температуры, а $\mu(x,t)$– химического потенциала. Таким образом, для квазиравновесного состояния можно ввести не только энтропию (это возможно сделать для любого квазиравновесного состояния), но и термодинамические функции.

Запишем (1.268) в более компактных обозначениях:

$$\rho_l = exp\{-\Phi - \sum_{m=0}^{2}\int \mathcal{F}_m(x,t)\,\mathcal{P}_m(x)dx\}, \qquad (1.278)$$

где

$$\mathcal{P}_0(x) = H(x), \qquad \mathcal{F}_0(x,t) = \beta(x,t)$$
$$\mathcal{P}_1(x) = p(x), \qquad \mathcal{F}_1(x,t) = -\beta(x,t)\,v(x,t),$$
$$\mathcal{P}_2(x) = n(x), \quad \mathcal{F}_2(x,t) = -\beta(x,t)(\mu(x,t) - \frac{m}{2}v^2(x,t)\,). \qquad (1.279)$$

Эта форма записи ρ_l удобна тем, что она соответствует принятым обозначениям для квазиравновесного распределения (1.141). Еще более близкое соответствие с этими обозначениями получим, если перейдем к фурье-компонентам для операторов $\mathcal{P}_m(x)$ и параметров $\mathcal{F}_m(x,t)$

$$\mathcal{P}_{mq} = \int e^{-i(qx)}\,\mathcal{P}_m(x)\,dx,$$
$$\mathcal{F}_{mq}(t) = \frac{1}{V}\int e^{-i(qx)}\,\mathcal{F}_m(x)\,dx, \qquad (1.280)$$

где обратные преобразования имеют вид

$$\mathcal{P}_m(x) = \frac{1}{V}\sum_q \mathcal{P}_{mq} e^{i(qx)},$$
$$\mathcal{F}_m(x,t) = \sum_q \mathcal{F}_{mq}\, e^{i(qx)}. \tag{1.281}$$

В этих обозначениях локально-равновесное распределение принимает вид

$$\rho_l = \exp\{-\Phi(t) - \sum_{m,q} \mathcal{F}_{m,-q}(t)\,\mathcal{P}_{mq}\}, \tag{1.282}$$

а функционал Масье – Планка

$$\Phi(t) = \ln \int \exp\{-\sum_{m,q} \mathcal{F}_{m,-q}(t)\,\mathcal{P}_{mq}\}\, d\Gamma \tag{1.283}$$

становится функцией от фурье-компонент $\mathcal{F}_{m,-q}(t)$. Термодинамические равенства выражаются теперь не через функциональные производные, а через обычные:

$$\frac{\partial \Phi(t)}{\partial \mathcal{F}_{m,-q}} = -\left\langle \mathcal{P}_{mq} \right\rangle_l^t = -\left\langle \mathcal{P}_{mq} \right\rangle^t, \quad \frac{\partial S}{\partial \left\langle \mathcal{P}_{mq} \right\rangle} = \mathcal{F}_{m,-q}. \tag{1.284}$$

Локально-равновесное распределение можно пояснить с помощью нестрогих интуитивных соображений. Разобьем жидкость на физически бесконечно малые объемы ΔV_i, которые движутся со скоростью $v_i(t)$, равной массовой скорости молекул в элементе объема. Предполагается, что в каждом элементе объема еще содержится большое число молекул. Будем считать, что в каждом из этих объемов в момент t в движущейся системе координат достигается частичное равновесие с "квазигиббсовским" распределением с местной температурой $kT_i(t) = \beta_i^{-1}(t)$ и химическим потенциалом $\mu_i(t)$. Оно пропорционально гиббсовскому фактору

$$\exp\{-\beta_i(t)\,(\int_{\Delta V_i} H'(x)\; dx - \mu_i(t) \int_{\Delta V_i} n(x)\; dx\,)\}. \tag{1.285}$$

Будем считать, что подробные распределения в различных объемах ΔV_i статистически независимы, перемножая их, получим локально-равновесное распределение, причем ступенчатые функции $\beta_i(t), \mu_i(t)$ аппроксимируем непрерывными функциями $\beta(x_i, t), \mu(x_i, t)$. Слабое место в этом рассуждении – предположение о статистической независимости, поскольку возможна корреляция между различными элементами объема.

Квазиравновесное распределение можно рассматривать как некоторое равновесное распределение в фиктивных полях $\mathcal{F}_m(x,t)$, причем энтропия его равна энтропии этого равновесного распределения. Эту аналогию можно проследить и более детально [94, 185].

Описание неравновесного состояния с помощью одно- и двучастичной функций распределения $f_1(p,x,t)$ и $f_2(p_1x_1, p_2x_2, t)$, которое обсуждалось нами выше, является более общим, чем описание локально-равновесным распределением. Действительно, средние значения динамических переменных $H(x), p(x), n(x)$ равны

$$\begin{aligned}\langle H(x)\rangle^t = \int\ f_1(p,x,t)\,\frac{p^2}{2m}\frac{dp}{h^3} + \\ + \frac{1}{2}\int\ f_2(p_1\ x, p_2\ x', t)\ \Phi(|x - x'|)\frac{dp_1\ dp_2\ dx'}{h^6},\\ \langle p(x)\rangle^t = \int\ f_1(p,x,t)\ \ p\,\frac{dp}{h^3}, \qquad \langle n(x)\rangle^t = \int\ f_1(p,x,t)\,\frac{dp}{h^3}. \end{aligned} \tag{1.286}$$

Таким образом, задание одно и двучастичной функций распределения уже полностью определяет средние плотности энергии, импульса и числа частиц. Задание же локально-равновесного распределения не определяет истинных функций распределения.

Рассмотренные выше квазиравновесные и локально-равновесные распределения приспособлены для огрубленного, сокращенного описания неравновесного состояния, поскольку зависят от времени лишь через $\mathcal{F}_m(t)$ или $\langle \mathcal{P}_m\rangle^t$, но не удовлетворяют уравнению Лиувилля и поэтому не могут правильно описывать неравновесные процессы.

Мы рассмотрели локально-равновесное распределение для классической статистики. Не представляет труда обобщение этих результатов для квантового случая. При этом динамические переменные $H(x), p(x), n(x)$ становятся квантово-механическими операторами, а нормирующий множитель Q^{-1} локально-равновесного распределения определяется не через конфигурационный интеграл, а через соответствующий шпур.

Глава 2

Неравновесный статистический оператор

2.1. Построение неравновесного статистического оператора

В этой главе изложен метод построения неравновесного статистического оператора, развитый в работах [38, 40, 42, 44, 45, 167, 220]. Этот вариант метода основан на представлении неравновесного статистического оператора в виде инвариантной части от квазиравновесного; мы будем называть его первым методом (метод I). Первоначальная формулировка метода неравновесного статистического оператора была основана на построении функционалов от квазиинтегралов движения макроскопических систем [38, 40]. Идея использования квазиинтегралов движения, т.е. динамических переменных, которые сохраняются лишь в смысле вычисления макроскопических средних, позволяет сформулировать задачу построения неравновесного статистического оператора максимально близко к методу Гиббса. Данный вариант метода мы будем называть вторым методом (метод II). Эти два варианта метода неравновесного статистического оператора при весьма общих предположениях о поведении неравновесных систем эквивалентны друг другу. В то же время метод I имеет больше связей с другими известными методами теории необратимых процессов.

Задача нахождения статистического оператора как решения уравнения Лиувилля становится определенной, если сформулировать к нему начальные (в смысле решения задачи Коши) или граничные условия, аналогично тому как это делается для уравнения Шредингера в квантовой теории рассеяния. Ниже сформулированы граничные условия к уравнению Лиувилля, отбирающие такие его решения, которые описывают неравновесное состояние макроскопической системы в терминах некоторого набора огрубленных переменных. Эти решения соответствуют идее сокращенного описания систем, которая обсуждалась в первой главе.

Начальную задачу к уравнению Лиувилля обычно формулируют следующим образом. Пусть в момент времени t_0 статистический оператор для системы с гамильтонианом H и оператором Лиувилля L равен $\rho(t_0)$:

$$\rho(t)|_{t=t_0} = \rho(t_0). \tag{2.1}$$

Тогда решение уравнения Лиувилля

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}\left[\rho(t), H\,\right] \equiv \left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\rho(t) = 0$$

с начальным условием (2.1) имеет вид

$$\rho(t) = e^{-\frac{i(t-t_0)}{\hbar}H}\rho(t_0)e^{\frac{i(t-t_0)}{\hbar}H} \equiv e^{-i(t-t_0)L}\rho(t_0), \tag{2.2}$$

так что среднее значение произвольного оператора A в момент времени t есть

$$\langle A\rangle^t = \mathrm{Sp}\, A\,\rho(t) = \mathrm{Sp}\, A(t-t_0)\rho(t_0)\,, \tag{2.3}$$

где

$$A(t) = e^{\frac{itH}{\hbar}}Ae^{-\frac{itH}{\hbar}} \equiv e^{itL}A$$

есть оператор в гейзенберговском представлении.

Как явное выражение для статистического оператора $\rho(t)$, так и выражения для средних $\langle A\rangle^t$ зависят от начального значения статистического оператора $\rho(t_0)$. Формально эта зависимость от начального распределения сохраняется и во все последующие моменты времени t. Это обстоятельство связано с тем, что само по себе уравнение Лиувилля является чисто механическим и обратимым во времени. Статистический характер решения задачи Коши определяется только статистической природой начального распределения $\rho(t_0)$.

В процессе эволюции макроскопических неравновесных систем происходит постепенная хаотизация их статистического распределения. При этом по мере увеличения интересующих нас временных масштабов состояние системы можно описывать с помощью все более ограниченного набора макроскопических переменных $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t = \mathrm{Sp}\, \mathcal{P}_n\, \rho(t)$. Таким образом, процесс эволюции системы можно представить состоящим из ряда последовательных этапов, на каждом из которых макроскопическое состояние системы определяется своим набором макроскопических переменных $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$. Это утверждение для конкретных систем в принципе можно доказать путем оценки времен затухания корреляционных функций. Таким путем можно классифицировать различные средние по их временам жизни и решить вопрос о количестве и природе огрубленных переменных, необходимых для описания неравновесного состояния для заданного масштаба времени.

Например, в случае слабонеидеального газа средней плотности s-частичные функции распределения $f_s(x_1 \ldots x_s, t)$ (при $s \geq 2$) на временах, больших длительности парных столкновений частиц начинают зависеть от времени только через одночастичную функцию распределения $f_1(x_1, t)$. По терминологии Н.Н. Боголюбова, происходит "синхронизация" функций распределения. Поэтому функции распределения при $s \geq 2$ можно не вводить как самостоятельные переменные уже на временах, больших длительности соударения. В таких условиях неравновесное макроскопическое состояние газа описывается только одночастичными функциями распределения, которые представляют собой искомые огрубленные переменные. Для времен, значительно больших времени свободного пробега, одночастичные функции распределения начинают зависеть от времени через посредство небольшого числа макроскопических параметров – локальных значений температуры, химического потенциала, гидродинамической скорости и др. Таким образом, возникает возможность еще большего сокращения в описании неравновесного состояния газа (гидродинамический этап).

Реально оценку времен жизни различных средних и оправдание выбора того или иного набора макроскопических переменных можно дать лишь в достаточно простых случаях. В общем виде, без учета конкретных свойств системы, решение этого вопроса не может быть получено. Поэтому при изложении общего статистико-механического подхода и математического аппарата развиваемого метода мы принимаем утверждение о сокращении числа макроскопических переменных в процессе эволюции системы и возможности описания ее неравновесного состояния с помощью некоторого набора таких переменных в качестве основного постулата теории.

При решении конкретных задач неравновесной статистической механики всегда существуют различного рода дополнительные соображения, облегчающие задачу выбора подходящего набора макроскопических переменных. Так, существование феноменологических теорий (гидродинамика, магнетизм) позволяет решить, какие соответствующие макроскопические переменные необходимы для построения статистико-механических теорий.

В других случаях наводящие соображения определяются структурой гамильтониана системы. Хорошим примером могут служить системы со слабым взаимодействием, где $H = H_0 + V$, причем H_0 – основная часть гамильтониана – имеет смысл невозмущенной энергии системы, а V – малое взаимодействие. В этих условиях в качестве макроскопических переменных $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$ можно выбрать средние значения интегралов движения по отношению к невозмущенному гамильтониану H_0. Действительно, если $[\mathcal{P}_n, H_0] = 0$, то

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathcal{P}_n \rangle^t = \frac{1}{i\hbar} \mathrm{Sp}[\mathcal{P}_n, V]\, \rho(t). \tag{2.4}$$

Отсюда следует, что при малом взаимодействии V средние значения интегралов невозмущенного движения $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$ являются медленно меняющимися функциями времени и поэтому представляют собой долгоживущие переменные.

Аналогично обстоит дело в более общем случае, когда существует набор операторов $\mathcal{P}_n$, таких что коммутаторы их с гамильтонианом H_0 представляют собой линейную функцию от того же набора операторов $\mathcal{P}_n$:

$$\frac{1}{i\hbar}[\mathcal{P}_n, H_0] = \sum_m i a_{nm} \mathcal{P}_m, \tag{2.5}$$

где a_{nm} – некоторая с-числовая матрица. Этот случай подробно изучался в работах [104, 107]. Примеры построения макроскопических уравнений для систем такого типа будут рассмотрены ниже. В случае соотношений коммутации (2.5) вместо уравнения (2.4) будем иметь

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathcal{P}_n \rangle^t = i \sum_m a_{nm} \langle \mathcal{P}_m \rangle^t + \frac{1}{i\hbar} \mathrm{Sp}[\mathcal{P}_n, V]\, \rho(t). \tag{2.6}$$

Скорость изменения величины $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$ во времени складывается из быстрого изменения, которое определяется матрицей a_{nm} в правой части уравнения (2.6), и медленного, обусловленного малым взаимодействием. Например, для системы спинов в магнитном поле роль $\mathcal{P}_n$ играют компоненты намагниченности M^α $(\alpha = 1, 2, 3)$, и первому слагаемому в

(2.6) соответствует скорость прецессии магнитного момента вокруг направления магнитного поля, а второму – релаксация к равновесному значению.

Другой пример выбора макроскопических переменных соответствует случаю слабонеоднородных систем. В этих условиях в качестве нужного набора макроскопических переменных можно взять средние значения плотностей $\mathcal{P}_n(x)$ интегралов движения по отношению к полному гамильтониану системы H. Действительно, если мы имеем

$$\mathcal{P}_n = \int dx\, \mathcal{P}_n(x), \qquad [\mathcal{P}_n, H] = 0, \tag{2.7}$$

то

$$\dot{\mathcal{P}}_n(x) = \frac{1}{i\hbar}[\mathcal{P}_n(x), H] = -\frac{\partial}{\partial x} J_{\mathcal{P}_n}(x), \tag{2.8}$$

где $J_{\mathcal{P}_n}(x)$– оператор потока, соответствующий величине $\mathcal{P}_n(x)$. Отсюда следует, что

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\langle \mathcal{P}_n(x) \right\rangle^t = -\frac{\partial}{\partial x} \left\langle J_{\mathcal{P}_n}(x) \right\rangle^t, \tag{2.9}$$

т.е. мы имеем закон сохранения в дифференциальной форме. В слабонеоднородной системе правая часть (2.9) оказывается малой, что указывает на медленное изменение во времени средних $\left\langle \mathcal{P}_n(x) \right\rangle^t$. Рассмотрение гидродинамического этапа эволюции конкретных систем позволяет уточнить смысл утверждения о малости правой части (2.9). В общем случае дело сводится к малости отношения характерных корреляционных длин l (например средней длины свободного пробега молекул в газе, радиуса действия сил между частицами, линейных размеров локализованных орбит и т.д.) к линейным размерам L макроскопических неоднородностей $l \ll L$. В типичных для гидродинамического этапа эволюции случаях правая часть (2.9) имеет относительный порядок величины, по крайней мере $\sim (l/L)^2 \ll 1$.

В случае однокомпонентной жидкости феноменологическая гидродинамика оперирует с тремя уравнениями баланса: уравнением непрерывности, уравнением баланса плотности импульса и уравнением баланса плотности энергии. Поскольку полная энергия H, полный импульс P и полное число частиц N суть интегралы движения, то средние значения операторов плотности энергии, плотности импульса $h(x), p(x)$ и плотности числа частиц $n(x)$, где

$$\int dx\, h(x) = H, \quad \int dx\, p(x) = P, \quad \int dx\, n(x) = N, \tag{2.10}$$

будут медленно меняющимися функциями времени. Следовательно для построения замкнутой системы уравнений статистической гидродинамики в качестве операторов $\mathcal{P}_n$ следует взять операторы плотностей $h(x), p(x), n(x)$:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_0 = H, \quad \mathcal{P}_0(x) = h(x), \\ \mathcal{P}_1 = P, \quad \mathcal{P}_1(x) = p(x), \\ \mathcal{P}_2 = N, \quad \mathcal{P}_2(x) = n(x). \end{aligned} \tag{2.11}$$

С точки зрения формулировки граничных условий к уравнению Лиувилля существенным является то обстоятельство, что для времен $|t - t_0| \gg \tau$ система теряет информацию о предыдущих этапах эволюции, когда состояние системы описывалось более широким набором макроскопических переменных. Иначе говоря, асимптотическое поведение статистического оператора при больших временах $|t - t_0| \gg \tau$ не зависит от деталей начального состояния системы, существенных только при $|t - t_0| < \tau$.

В частности, можно ожидать, что асимптотическое поведение статистического оператора при больших временах $|t - t_0| \gg \tau$, соответствующее решению задачи Коши для уравнения Лиувилля с некоторым начальным распределением $\rho(t_0)$, будет совпадать с асимптотикой такого решения, для которого начальное значение $\rho(t_0)$ зависит не от всех начальных значений микроскопических динамических переменных системы, а только от начальных значений сокращенного набора макроскопических переменных $\langle \mathcal{P}_n \rangle^{t_0}$

$$\rho(t_0) = \rho(\ldots \langle \mathcal{P}_n \rangle^{t_0} \ldots). \tag{2.12}$$

Это дает возможность сформулировать граничную задачу к уравнению Лиувилля таким образом, чтобы не было необходимости включать в рассмотрение сам процесс приготовления неравновесного состояния системы с данным набором макроскопических переменных $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$, т.е. процессы затухания и распада сложных корреляционных функций на более простые, выражающиеся только через функции $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$. Например, для описания кинетического этапа процесса эволюции неравновесного распределения газа средней плотности нет необходимости рассматривать процесс "синхронизации" многочастичных функций распределения, в результате которого все они оказываются функционалами от одночастичной функции распределения (или, в более общем случае, функционалами от нескольких функций распределения низшего порядка). Вместо этого можно ввести такие граничные условия к уравнению Лиувилля, которые связывают начальные значения полной функции распределения системы частиц со значениями одночастичных функций распределения (или нескольких функций распределения низшего порядка). Таким образом можно построить явные выражения для многочастичных функций распределения, функционально зависящие, например, от одночастичных функций во все моменты времени. Такое описание возможно на временах, когда $|t - t_0|$ значительно больше длительности соударения частиц, т.е. на кинетическом этапе эволюции.

Если полагать, что начальное распределение $\rho(t_0)$ зависит только от огрубленного набора переменных $\langle\mathcal{P}_n\rangle^{t_0}$, то мы получим решение задачи Коши, которое уже гарантирует описание системы в терминах этого сокращенного набора, но лишь для $t = t_0$. Очевидно, что эти соображения оставляют открытым вопрос о выборе конкретной формы начального значения статистического оператора $\rho(t_0) = \rho(\ldots\langle\mathcal{P}_n\rangle^{t_0}\ldots)$, которая таким образом, остается в значительной степени произвольной. Фактически, однако, этот произвол не является существенным для описания макроскопического состояния системы, поскольку это описание требует знания не самого статистического оператора, а лишь значений макроскопических переменных $\langle\mathcal{P}_n\rangle^t$. Должно быть

$$\langle\mathcal{P}_n\rangle^{t_0} \;=\; \mathrm{Sp}\,\mathcal{P}_n\rho(t_0) \;=\; \mathrm{Sp}\,\mathcal{P}_n\rho(t)|_{t=t_0}. \tag{2.13}$$

При этом из (2.2) следует, что если $\mathrm{Sp}\;\rho(t) = 1$, то и $\mathrm{Sp}\;\rho(t_0) = 1$. Таким образом, начальное распределение $\rho(t_0)$ должно соответствовать заданным значениям средних $\langle\mathcal{P}_n\rangle^{t_0}$ в момент времени t_0 и быть нормированным на единицу. Кроме того, флуктуации около средних должны быть малы. Произвол в выборе формы статистического оператора $\rho(t_0)$ можно устранить с помощью некоторых дополнительных соображений аналогично тому, как это делается в равновесной статистической механике.

Равновесный оператор ρ_0 является стационарным решением уравнения Лиувилля, зависящим лишь от механических интегралов движения (энергии H, числа частиц N и т.д.) и нормированным на единицу. В остальном вид оператора ρ_0 оказывается в значительной степени произвольным. Поэтому в качестве ρ_0 можно взять любое распределение, зависящее от H и N, нормированное на единицу. Выбор наиболее вероятного вида распределения ρ_0, который используется в равновесной статистической механике и обеспечивает также малость флуктуаций, можно оправдать с помощью следующих интуитивных соображений.

Для заданной системы в термостате одно и то же равновесное макросостояние устанавливается независимо от того, через какие неравновесные состояния прошла она в процессе эволюции к равновесию. Это равновесное состояние определяется только состоянием термостата и типом контактов между системой и термостатом. Таким образом, рассматривая процессы установления равновесия для всевозможных неравновесных начальных состояний системы, мы приходим к выводу, что равновесное распределение ρ_0 может не содержать никакой информации ни о начальных неравновесных состояниях, ни о пути, по которому шла система в процессе достижения равновесия. Например, произвольным образом упорядоченные начальные распределения системы частиц в термостате при переходе к равновесию хаотизируются таким образом, что их макроскопическое состояние описывается только средней энергией (или температурой) и числом частиц (или химическим потенциалом), а флуктуации этих величин чрезвычайно малы. Это дает основание рассматривать равновесное состояние системы как состояние с максимальной энтропией и искать равновесное распределение ρ_0 из условия экстремума (максимума) информационной энтропии системы при заданных средних значениях механических интегралов движения и при сохранении нормировки. Выше было показано, что решение этой задачи соответствует каноническому распределению Гиббса, а при заданных $\langle H\rangle$ и $\langle N\rangle$ большому каноническому распределению Гиббса.

Вернемся теперь к проблеме выбора формы начального распределения $\rho(t_0)$. Здесь мы сталкиваемся с ситуацией, во многом подобной рассмотренному примеру. Действительно, мы хотим связать начальное значение статистического оператора системы с таким ее состоянием, которое устанавливается фактически только на временах $|t-t_0| \gg \tau$ и независимо от того, через какие неравновесные состояния прошла система на предыдущих этапах процесса эволюции. Поэтому в качестве начального распределения $\rho(t_0)$ естественно выбрать наиболее вероятное распределение, соответствующее экстремуму (максимуму) информационной энтропии системы при фиксированных значениях средних

$$\mathrm{Sp}\ \mathcal{P}_n\, \rho(t_0) = \langle \mathcal{P}_n \rangle^{t_0}$$

и при сохранении нормировки $\mathrm{Sp}\ \rho(t_0) = 1$.

Решением этой задачи на условный экстремум является квазиравновесный статистический оператор. Итак, для построения такого решения задачи Коши, которое описывает поведение системы в терминах макроскопических переменных $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$ во все моменты времени, мы можем взять начальное распределение в виде

$$\rho(t_0) = \rho_q(t_0) = \exp\{-\Phi(t_0) - \sum_n \mathcal{P}_n \mathcal{F}_n(t_0)\}. \tag{2.14}$$

Тогда формула (2.2) принимает вид

$$\rho(t) = e^{-i(t-t_0)L}\rho_q(t_0), \tag{2.15}$$

а функции $\mathcal{F}_n(t)$ определяются из уравнений

$$\langle\mathcal{P}_n\rangle^t = \langle\mathcal{P}_n\rangle^t_q\,. \tag{2.16}$$

Стоит, однако, заметить, что и это решение не является удовлетворительным, так как содержит нефизическую зависимость от некоторого произвольного момента времени t_0. Такая зависимость решения (2.15) от t_0 порождает нефизические переходные процессы, от которых можно избавиться, устремив к $-\infty$ интервал времени $t - t_0 \equiv t_1$ между начальным моментом t_0 и интересующим нас моментом времени t. При выполнении процедуры предельного перехода следует соблюдать осторожность, имея в виду, что формула (2.15) может содержать осциллирующие множители, не имеющие предела при $t_1 = t - t_0 \to -\infty$. Для того чтобы придать более ясный смысл этому предельному переходу, воспользуемся соотношением

$$\lim_{t_1\to-\infty} f(t_1) = \lim_{\varepsilon\to+0} \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} f(t), \tag{2.17}$$

если этот предел существует. Действительно,

$$\lim_{\varepsilon\to+0} \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} f(t) = \lim_{\varepsilon\to+0} \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{t} f(t/\varepsilon) =$$

$$= \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{t} \lim_{\varepsilon\to+0} f(t/\varepsilon) = \lim_{t\to-\infty} f(t). \tag{2.18}$$

Соотношение (2.17), которое хорошо известно в теории преобразования Лапласа [90, 34], следуя Кубо [173], будем называть теоремой Абеля.

Применяя теорему Абеля при $t_1 = t_0 - t \to -\infty$ к выражению (2.16), получаем

$$\rho(t) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\, \rho_q(t + t_1), \qquad \varepsilon \to +0. \tag{2.19}$$

Это выражение для неравновесного статистического оператора впервые было получено в работе [211] и, из других соображений, в работах [43, 38]. Соотношение (2.19) является основой излагаемого в данной главе варианта метода неравновесного статистического оператора. Формулу (2.19) часто записывают в другой форме:

$$\rho(t) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{t} dt_0\, e^{\varepsilon(t_0 - t)}\, e^{i(t_0 - t)L}\, \rho_q(t_0), \qquad \varepsilon \to +0. \tag{2.20}$$

Предел ($\varepsilon \to +0$) в выражениях (2.19), (2.20) следует вычислять после термодинамического предела, когда число частиц в системе N и ее объем V стремятся к бесконечности при $N/V \to \text{const}$. Необходимость именно такого порядка вычисления пределов можно оправдать на основании таких же рассуждений, как и в квантовой теории рассеяния [25, 100, 149]. Множитель $e^{\varepsilon t}$ в подынтегральном выражении формул (2.17) соответствует мнимой добавке к энергии $\sim i\hbar\varepsilon$. Для того чтобы эта добавка действительно обеспечивала выбор правильных причинных решений уравнения Лиувилля, нужно, чтобы она, несмотря на свою малость, была больше среднего расстояния между уровнями макроскопической системы

$$\hbar\varepsilon \gg \Delta E \sim \frac{\hbar^2}{2m}(\frac{2\pi}{L})^2.$$

Отсюда следует, что $\varepsilon L^2 \gg (2\pi^2\hbar)/m$ и εL^3 должно стремиться к бесконечности, а это возможно только если предел $L \to \infty$ предшествует пределу $\varepsilon \to +0$.

Другое выражение для неравновесного статистического оператора можно получить из формулы (2.16) с помощью следующего предельного соотношения:

$$\lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int\limits_{-T}^{0} dt\, f(t) = \lim_{t\to-\infty} f(t). \tag{2.21}$$

В этом случае вместо формулы (2.19) имеем

$$\rho(t) = \frac{1}{T}\int\limits_{-T}^{0} dt_1\, e^{it_1 L}\,\rho_q(t+t_1), \qquad T\to\infty. \tag{2.22}$$

Во многих работах [38, 40, 42, 44, 45, 167, 220] используются более компактные обозначения для неравновесного статистического оператора. Пусть по определению

$$e^{it_1L}\rho_q(t+t_1) \equiv e^{it_1L}\rho_q(t+t_1,\mathcal{P}_n) = \rho_q(t+t_1, e^{it_1L}\,\mathcal{P}_n) = \\ = \rho_q(t+t_1,\mathcal{P}_n(t_1)) \equiv \rho_q(t+t_1,t_1),$$

где первый временной аргумент означает явную зависимость квазиравновесного статистического оператора от времени через посредство макроскопических функций $\mathcal{F}_n(t)$, а второй аргумент соответствует представлению Гейзенберга для момента времени t_1. В этих обозначениях $\rho_q(t) = \rho_q(t,0)$, $\quad e^{it_1L}S(t) \equiv S(t,t_1)$ и т.д., а вместо формул (2.19) и (2.20) будем иметь

$$\rho(t) = \varepsilon\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\,\rho_q(t+t_1,t_1), \qquad \varepsilon\to+0 \tag{2.23}$$

и

$$\rho(t) = \varepsilon\int\limits_{-\infty}^{t} dt_0\, e^{\varepsilon(t_0-t)}\,\rho_q(t_0,t_0-t), \qquad \varepsilon\to+0. \tag{2.24}$$

В дальнейшем часто используются обозначения (2.23) и (2.24).

Интегрируя выражение (2.20) по частям, получаем

$$\rho(t) = \rho_q(t) - \int\limits_{-\infty}^{t} dt_0\, e^{\varepsilon(t_0-t)}\, e^{i(t_0-t)L}\left(\frac{\partial}{\partial t_0} + iL\right)\rho_q(t_0). \tag{2.25}$$

Отсюда видно, что построенный нами статистический оператор (2.19) при $t\to-\infty$ действительно переходит в квазиравновесное распределение $\rho_q(t)|_{t\to-\infty}$, если интеграл в (2.25) стремиться к нулю при $t\to-\infty$.

Следует подчеркнуть существенное отличие этих соотношений от обычной формулировки задачи Коши для уравнения Лиувилля. Поскольку практическое вычисление предела $\varepsilon\to+0$ в формулах (2.19) и (2.25) или $t_1 = t_0 - t \to -\infty$ в формуле (2.15) откладывается до момента вычисления средних и взятия термодинамического предела, соотношения (2.19) и (2.25) носят асимптотический характер и показывают, что при достаточно больших $|t|$ разность $\rho(t) - \rho_q(t)$ может быть как угодно малой относительно вычисления средних значений наблюдаемых величин. Таким образом, вместо обычной формулировки задачи Коши (совпадение оператора $\rho(t)$ с некоторой начальной величиной в один фиксированный момент времени) мы фактически требуем лишь асимптотического сближения двух зависящих от времени операторов $\rho(t)$ и $\rho_q(t)$ в бесконечно удаленном прошлом в смысле вычисления средних [1]. Другое существенное отличие нашего граничного условия от обычной постановки задачи Коши состоит в следующем. Начальное значение неравновесного статистического оператора при $t \to -\infty$ не является известным, заранее заданным распределением. Действительно, квазиравновесный статистический оператор содержит параметры $\mathcal{F}_n(t)$, которые определяются самосогласованным образом по значениям средних $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t = \mathrm{Sp}\ \mathcal{P}_n \rho(t)$ по истинному неравновесному распределению. При этом связь параметров $\mathcal{F}_n(t)$ и $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$ в любой момент времени t находится из системы уравнений

$$\mathrm{Sp}\ \mathcal{P}_n\, \rho_q(t) = \langle \mathcal{P}_n \rangle^t = \mathrm{Sp}\ \mathcal{P}_n\, \rho(t). \tag{2.26}$$

В этом смысле статистические операторы $\rho(t)$ и $\rho_q(t)$ описывают макроскопическое состояние системы с одним и тем же набором параметров $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$. Однако в отличие от $\rho(t)$, квазиравновесный статистический оператор $\rho_q(t)$ не является решением уравнения Лиувилля. Он удовлетворяет более общему интегродифференциальному уравнению, которое мы получим несколько позже. Соотношения (2.19) совместно с (2.26) и правилом предельных переходов полностью определяют неравновесный статистический оператор системы, макроскопическое состояние которой обусловлено заданным набором огрубленных переменных $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$.

Неравновесный статистический оператор как инвариантная часть квазиравновесного

Удобно ввести специальное обозначение операции, связывающей неравновесный статистический оператор с квазиравновесным. Пусть $A(t)$ –

[1]Это означает, что пределы понимаются в смысле слабой сходимости.

произвольный, зависящий от времени оператор. Тогда выражение

$$\widetilde{A(t)} = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\, A(t+t_1) = \\ = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 H/\hbar}\, A(t+t_1) e^{-it_1 H/\hbar} \quad (2.27)$$

при $\varepsilon \to +0$ (после термодинамического предела) можно назвать инвариантной (точнее, запаздывающей квазиинвариантной) частью оператора $A(t)$ по отношению к эволюции с заданным гамильтонианом H. Смысл этого термина становится очевидным, если учесть, что при $\varepsilon \to +0$ величина $\widetilde{A(t)}$ стремится к интегралу уравнения Лиувилля с гамильтонианом H.

Следует отметить, что операция взятия инвариантной части оставляет неизменными интегралы точного уравнения Лиувилля, что и оправдывает ее название. Действительно, если оператор $A(t)$ удовлетворяет уравнению

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right) A(t) = 0,$$

то

$$e^{it_1 L}\, A(t+t_1) = e^{t_1(\partial/\partial t + iL)}\, A(t) \equiv A(t).$$

Тогда из формулы (2.27) следует, что

$$\widetilde{A(t)} = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\, A(t+t_1) = A(t) \quad (2.28)$$

при любом ε.

Совершенно аналогично можно ввести инвариантные части высших порядков

$$\overset{n}{\widetilde{A(t)}} = \varepsilon^n \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 \int\limits_{-\infty}^{0} dt_2 \ldots \int\limits_{-\infty}^{0} dt_n\, e^{\varepsilon(t_1+\ldots+t_n)}\, e^{i(t_1+t_2+\ldots+t_n)L} \times \\ \times\; A(t+t_1+t_2+\ldots+t_n) = \varepsilon^n \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{(\varepsilon+iL)t_1}\; \overset{n-1}{\widetilde{A(t+t_1)}}\,. \quad (2.29)$$

Следуя работе [42], найдем уравнение движения, которому удовлетворяют операторы $\overbrace{A(t)}^{n}$. Действуя на выражение (2.29) оператором $(\partial/\partial t + iL)$, имеем

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right) \overbrace{A(t)}^{n} = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L} \left(\frac{\partial}{\partial t_1} + iL\right) \overbrace{A(t+t_1)}^{n-1} =$$

$$= \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \frac{d}{dt_1} e^{it_1 L}\, \overbrace{A(t+t_1)}^{n-1} =$$

$$= \varepsilon \{ e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\, \overbrace{A(t+t_1)}^{n-1} \,|_{-\infty}^{0} - \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\, \overbrace{A(t+t_1)}^{n-1} \}. \quad (2.30)$$

Здесь мы проинтегрировали правую часть уравнения по времени t_1. Принимая, что

$$\lim_{t_1 \to -\infty} \varepsilon e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\, \overbrace{A(t+t_1)}^{n-1} = 0,$$

получим окончательно

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right) \overbrace{A(t)}^{n} = -\varepsilon(\overbrace{A(t)}^{n} - \overbrace{A(t)}^{n-1}), \qquad \varepsilon \to +0,$$

$$\overbrace{A(t)}^{0} = A(t), \qquad n = 1, 2 \ldots . \quad (2.31)$$

Отсюда видно, что если правая часть этого уравнения в некотором смысле стремится к нулю, то инвариантная часть оператора $A(t)$ стремится к интегралу уравнения Лиувилля с заданным гамильтонианом H (или оператором Лиувилля $L = \hbar^{-1}[H, \ldots]$). При этом сам оператор $A(t)$, вообще говоря, уравнению Лиувилля не удовлетворяет. Благодаря этому свойству операция (2.27) является очень удобным математическим приемом для построения решения уравнения Лиувилля.

Излагаемый метод неравновесного статистического оператора широко использует операцию взятия инвариантной части (2.27). В этих обозначениях неравновесный статистический оператор (2.19) записывается в следующем виде:

$$\rho(t) = \widetilde{\rho_q(t)} = \exp\widetilde{\{-S(t)\}}, \quad (2.32)$$

где $S(t)$– оператор энтропии. Иначе говоря, неравновесный статистический оператор представляет собой инвариантную часть квазиравновесного статистического оператора $\rho_q(t) = \exp\{-S(t)\}$. Ниже мы покажем, что в пределе $\varepsilon \to +0$ при вычислении средних

$$\mathrm{Sp}\, A\widetilde{\rho_q(t)} = \mathrm{Sp}\ A\ \overset{n}{\widetilde{\rho_q(t)}}\ . \qquad (2.33)$$

Это означает, что после вычисления термодинамического предела при $\varepsilon \to +0$ многократное применение операции (2.31) эквивалентно однократному, т.е. мы имеем дело с операцией проектирования.

Определение неравновесного статистического оператора (2.32) как инвариантной части от квазиравновесного было принято за исходный пункт теории в первой работе авторов [42] по построению метода I.

Приведем некоторые полезные в практических вычислениях и приложениях формы записи неравновесного статистического оператора (2.19). Запишем формулу (2.25) в виде

$$\rho(t) = \rho_q(t) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L} \left(\frac{\partial}{\partial t_1} + iL\right) \rho_q(t+t_1) =$$

$$= \rho_q(t) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L} \left(\frac{\partial}{\partial t_1} + iL\right)\ e^{-S(t+t_1)}. \qquad (2.34)$$

Учитывая правило дифференцирования операторной экспоненты

$$\frac{\partial}{\partial t}\, e^{-S(t)} = -\int\limits_{0}^{1} d\tau \rho_q^{\tau}\ \frac{\partial S(t)}{\partial t}\ \rho_q^{(1-\tau)} \qquad (2.35)$$

и очевидное тождество

$$iLe^{-S(t)} = \frac{1}{i\hbar}[e^{-S(t)}, H] = -\int\limits_{0}^{1} d\tau \rho_q^{\tau}\, iLS(t)\, \rho_q^{(1-\tau)} =$$

$$= -\int\limits_{0}^{1} d\tau e^{-\tau S(t)}\, \frac{1}{i\hbar}[S(t), H]\, e^{(\tau-1)S(t)} =$$

$$= \frac{1}{i\hbar}\int\limits_{0}^{1} d\tau\, \frac{d}{d\tau}\, e^{-\tau S(t)}\, H\, e^{(\tau-1)S(t)}, \quad (2.36)$$

запишем формулу (2.34) в виде

$$\rho(t) = \rho_q(t) + \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L} \int\limits_{0}^{1} d\tau\, \rho_q^{\tau}(t+t_1)\dot{S}(t+t_1)\, \rho_q^{(1-\tau)}(t+t_1), \quad (2.37)$$

где

$$\dot{S}(t) \;=\; \left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right) S(t) \equiv \frac{\partial}{\partial t} S(t) + \frac{1}{i\hbar}[S(t), H] \qquad (2.38)$$

есть оператор производства энтропии, который мы уже вводили ранее. Энтропия $\mathcal{S}(t)$ и производство энтропии $\dot{\mathcal{S}}(t)$, равны соответственно

$$\begin{aligned} \mathcal{S}(t) &= -\operatorname{Sp}\rho_q(t)\,\ln\,\rho_q(t) = -\operatorname{Sp}\rho(t)\,\ln\rho_q(t) \;=\; \langle S(t)\rangle\,, \\ \dot{\mathcal{S}}(t) &= \frac{\partial}{\partial t}\mathcal{S}(t) = \left\langle \frac{\partial S(t)}{\partial t} + iL\,S(t)\right\rangle^{t} \;=\; \left\langle \dot{S}(t)\right\rangle^{t}. \end{aligned} \qquad (2.39)$$

Заметим, что в формулах (2.39) мы имеем дело с вполне определенными функционалами от макроскопических переменных $\mathcal{F}_n(t)$ или $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$. Для вычисления этих функционалов нужно подставить в выражения (2.39) решения макроскопических уравнений движения, которым удовлетворяют эти переменные.

Уравнения движения для неравновесного статистического оператора

Дифференцируя статистический оператор (2.19) по времени t, получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} &= \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L} \frac{\partial}{\partial t_1} \rho_q(t+t_1) = \\ &= \varepsilon \rho_q(t) - \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L} (\varepsilon + iL) \rho_q(t+t_1) = \\ &= \varepsilon \{\rho_q(t) - \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L} \rho_q(t+t_1)\} - iL\rho(t). \end{aligned} \qquad (2.40)$$

Здесь мы проинтегрировали по t_1 по частям, принимая, что

$$\lim_{t_1\to-\infty} \varepsilon e^{\varepsilon t_1} e^{it_1L}\rho_q(t+t_1) = 0. \tag{2.41}$$

Учитывая формулу (2.19), перепишем (2.40) в виде

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\rho(t) = -\varepsilon(\rho(t) - \rho_q(t)), \qquad \varepsilon \to +0. \tag{2.42}$$

Это и есть уравнение движения для неравновесного статистического оператора (2.19). Предел $\varepsilon \to +0$ вычисляется, как обычно, после термодинамического предела в выражениях для средних. Таким образом, неравновесный статистический оператор (2.19) удовлетворяет не точному уравнению Лиувилля, а уравнению Лиувилля с бесконечно малыми источниками в правой части. Уравнения такого типа появляются во всех разновидностях излагаемого метода [2].

Для того чтобы решить уравнение (2.42) запишем его в виде

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL + \varepsilon\right)\rho(t) = -\varepsilon\rho_q(t), \tag{2.43}$$

откуда следует, что оно имеет операторный интегрирующий множитель $e^{\varepsilon t}e^{itL}$, после умножения на который это уравнение принимает форму

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(e^{\varepsilon t}e^{itL}\rho(t)\right) = \varepsilon e^{\varepsilon t}e^{itL}\rho_q(t). \tag{2.44}$$

Интегрируя уравнение (2.44) по времени в пределах от $-\infty$ до t и принимая во внимание, что

$$\lim_{t_1\to-\infty} e^{\varepsilon t_1} e^{it_1L}\rho(t) = 0, \tag{2.45}$$

получим

$$\rho(t) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{t} dt_0 e^{\varepsilon(t_0-t)} e^{i(t_0-t)L}\rho_q(t_0), \qquad \varepsilon \to +0, \tag{2.46}$$

т.е. выражение (2.19) для неравновесного статистического оператора. Условие (2.45) исключает произвольную постоянную при интегрировании линейного уравнения первого порядка (2.40). Отметим, что уравнение движения (2.42) объединяет уравнение Лиувилля с граничным

[2] В работе [220] уравнение Лиувилля с бесконечно малыми источниками принято за исходный пункт при построении неравновесных статистических операторов.

условием к нему, рассмотренным в предыдущем разделе. Поэтому решение (2.45) уравнения (2.41) является единственным совместимым с этим граничным условием. Действительно, общее решение уравнения (2.42)

$$\rho(t) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L} \rho_q(t + t_1) + e^{-itL} A, \tag{2.47}$$

где A – произвольный оператор, не зависящий от t и ε. Согласно граничному условию для неравновесного статистического оператора

$$e^{i(t_0 - t)L} \left\{\rho(t_0) - \rho_q(t_0)\right\}|_{t_0 - t \to -\infty} \; \to 0. \tag{2.48}$$

Отсюда имеем

$$\{\rho(t) - \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L} \rho_q(t + t_1)\}_{\varepsilon \to +0} \to 0 \tag{2.49}$$

и поэтому

$$\{e^{-itL}\, A\}_{\varepsilon \to +0} \to 0. \tag{2.50}$$

Очевидно, что это возможно, только если $A = 0$, поскольку оператор A не зависит от ε. Поэтому решение (2.47) совпадает с (2.19). Иными словами, бесконечно малый источник в уравнении Лиувилля (2.42) однозначно определяет его решение.

Граничные условия для неравновесного статистического оператора

Обратимся более детально к уравнению Лиувилля с бесконечно малым источником (2.42) и его решению (2.19). Ранее мы рассматривали свойства симметрии точного уравнения Лиувилля по отношению к операции инверсии времени.

Пусть $R = UK$ есть антиунитарный оператор обращения времени (K – оператор комплексного сопряжения, U – некоторый унитарный оператор). Если $\rho(t)$ есть точное решение уравнения Лиувилля, то оператор

$$\rho'(t) = R\, \rho(-t)\, R^{-1} \tag{2.51}$$

также будет его решением.

Это означает, что решения точного уравнения Лиувилля вырождены относительно операции обращения времени. Математически это является следствием того факта, что

$$RHR^{-1} = H, \qquad R\,iL\,R^{-1} = -iL. \tag{2.52}$$

Кроме того, при замене $t \to -t$ оператор $\partial/\partial t$ заменяется на $-\partial/\partial t$. Поэтому операция $(\partial/\partial t + iL)$ при обращении времени меняет знак.

Этим свойством симметрии уже не обладает уравнение Лиувилля (2.42) с бесконечно малым источником. Действительно, в уравнении

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\rho(t) = -\varepsilon(\rho(t) - \rho_q(t)), \quad \varepsilon \to +0$$

левая часть нечетна по отношению к инверсии времени, а правая часть знака не меняет.

Применим операцию обращения времени (2.51) к уравнению Лиувилля с источником (2.42). С учетом сказанного для статистического оператора $\rho'(t)$ получаем

$$-\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\rho'(t) = -\varepsilon(\rho'(t) - \rho'_q(t)), \qquad \varepsilon \to +0, \tag{2.53}$$

где $\rho'(t) = R\rho_q(-t)R^{-1}$. Поэтому если $\varepsilon \neq 0$, то уравнение движения статистического оператора $\rho'(t)$ отличается от (2.42).

Допустим, что операторы $\mathcal{P}_n$ таковы, что $R\,\mathcal{P}_n\,R^{-1} = \epsilon_n \mathcal{P}_n$, где $\epsilon_n = \pm 1$ в зависимости от четности или нечетности $\mathcal{P}_n$. Поскольку квазиравновесный статистический оператор $\rho_q(t) = \exp\{-S(t)\}$ эрмитов, то функционал Масье – Планка $\Phi(t)$ будет вещественным.

$$R\,\Phi(t)\,R^{-1} = \Phi^*(t) = \ln \operatorname{Sp} \exp\{-\sum_n \mathcal{P}_n\,\mathcal{F}_n(t)\} = \Phi(t).$$

Из определения антиунитарного оператора [25, 100, 112, 120] следует, что

$$\rho'_q(t) = R\,\rho_q(-t)\,R^{-1} = e^{-S'(t)}.$$

$$S'(t) = R\,S(-t)\,R^{-1} = R\{\Phi(-t) + \sum_n \mathcal{P}_n\,\mathcal{F}_n(-t)\}R^{-1} \equiv$$

$$\equiv \Phi'(t) + \sum_n \mathcal{P}_n\,\mathcal{F}'_n(t), \tag{2.54}$$

где

$$\Phi'(t) = \Phi(-t), \qquad \mathcal{F}'_n(t) = \epsilon_n \, \mathcal{F}^*_n(-t). \tag{2.55}$$

Выше было показано, что бесконечно малый источник в уравнении Лиувилля однозначно определяет его решение. Следовательно, теперь статистические операторы $\rho(t)$ и $R\,\rho(-t)\,R^{-1}$ оказываются различными, т.е. вырождение относительно инверсии времени снимается.

Нарушение симметрии уравнения Лиувилля при обращении времени оказывается очень существенным для формулировки неравновесной статистической механики. Действительно, решение такого уравнения должно быть явно необратимо во времени. Следовательно, и эволюция во времени различных средних $\langle A \rangle^t = \mathrm{Sp}\, A\rho(t)$ также будет иметь необратимый характер. Бесконечно малый параметр ε, от которого зависит явное выражение (2.19) для неравновесного статистического оператора, не входит явно в выражение для средних $\langle A \rangle^t$, поскольку после вычисления шпура и взятия термодинамического предела здесь вычисляется предел $\varepsilon \to +0$.

Эта ситуация аналогична той, которая имеет место в теории квазисредних Н.Н. Боголюбова [9]. Согласно основной идее этой теории, бесконечно малые возмущения могут оказывать существенное влияние на статистическую систему, если они нарушают какую-либо симметрию, снимая вырождение. Такие возмущения могут дать конечный эффект при вычислении статистических средних, если их устремить к нулю после термодинамического предельного перехода.

Идея о квазисредних имеет глубокую связь с теоремой Голдстоуна [150] о "нарушенной" симметрии и нашла широкое применение в теории фазовых переходов [116], в частности в теории ферромагнетизма и антиферромагнетизма [10] и т.д. С этой точки зрения средние по неравновесному статистическому оператору (2.19) являются квазисредними с нарушением симметрии обращения времени

$$\langle A \rangle^t = \lim_{\varepsilon \to +0} \mathrm{Sp}\; \rho_\varepsilon(t)\, A \equiv \prec A \succ^t \tag{2.56}$$

и обнаруживают необратимое во времени поведение. Здесь через $\rho_\varepsilon(t)$ обозначен статистический оператор (2.19).

Стоит, однако, отметить и некоторое отличие квазисредних в смысле (2.56) от квазисредних Н.Н. Боголюбова, которое состоит в том, что бесконечно малые возмущения, нарушающие симметрию, в нашем случае вводятся не в гамильтониан системы, а в уравнение Лиувилля.

Несмотря на различие источника в уравнении Лиувилля (2.42), неравновесный статистический оператор (2.19) имеет свойства решения точного уравнения Лиувилля. Действительно, пусть средние $\langle A\rangle^t = \mathrm{Sp}\ A\,\rho(t)$ и $\langle A\rangle_q^t = \mathrm{Sp}\ A\rho_q(t)$ существуют, тогда из уравнения (2.42) следует, что

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle A\rangle^t = \mathrm{Sp}(iLA)\rho(t) - \varepsilon\,\mathrm{Sp}\,A\rho(t) + \varepsilon\,\mathrm{Sp}\,A\rho_q(t). \qquad (2.57)$$

При $\varepsilon \to +0$ имеем, очевидно,

$$\frac{\partial}{\partial t}\lim_{\varepsilon\to+0}\langle A\rangle^t = \lim_{\varepsilon\to+0}\left\langle \dot{A}\right\rangle^t, \qquad (2.58)$$

т.е. производная от средних по времени равна средним от производных операторов по времени, как и в случае точного решения уравнения Лиувилля. Средние в (2.58) при $\varepsilon \to +0$ являются, следовательно, квазисредними. Именно поэтому можно сказать, что неравновесный статистический оператор (2.19) удовлетворяет уравнению Лиувилля в смысле квазисредних.

Из существования средних $\langle A\rangle^t$ и $\langle A\rangle_q^t$ следует, что

$$\lim_{\varepsilon\to+0}\varepsilon\{\mathrm{Sp}\,A\rho(t) - \mathrm{Sp}\,A\rho_q(t)\} = 0. \qquad (2.59)$$

Это соотношение можно связать с условием ослабления корреляций следующим образом. Согласно формуле (2.37)

$$\rho(t) - \rho_q(t) = \pm\int_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1L}\int_0^1 d\tau\rho_q^{\tau}(t+t_1)\dot{S}(t+t_1)\rho_q^{1-\tau}(t+t_1). \qquad (2.60)$$

Тогда соотношение (2.59) принимает вид

$$\lim_{\varepsilon\to+0}\varepsilon\int_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\ \mathrm{Sp}\ Ae^{it_1L}\int_0^1 d\tau\rho_q^{\tau}(t+t_1)\dot{S}(t+t_1)\rho_q^{1-\tau}(t+t_1) =$$
$$= \lim_{t_1\to-\infty}\mathrm{Sp}\,Ae^{it_1L}\int_0^1 d\tau\rho_q^{\tau}(t+t_1)\dot{S}(t+t_1)\rho_q^{1-\tau}(t+t_1) = 0. \qquad (2.61)$$

Здесь мы применили теорему Абеля. Перепишем это соотношение в следующем виде:

$$\lim_{t_1\to-\infty}\int_0^1 d\tau\left\langle A(-t_1)\, e^{-\tau S(t+t_1)}\dot{S}(t+t_1)\, e^{\tau S(t+t_1)}\right\rangle_q^{t+t_1} = 0, \qquad (2.62)$$

где $A(t_1) = e^{it_1 L} A$ и мы выполнили циклическую перестановку операторов под знаком шпура.

Заметим, что среднее значение оператора производства энтропии по квазиравновесному распределению равно нулю:

$$\left\langle \dot{S}(t) \right\rangle_q^t = \left\langle \frac{\partial S(t)}{\partial t} + iLS(t) \right\rangle_q^t = -\frac{\partial}{\partial t}\,\mathrm{Sp}\; e^{-S(t)} + \\ + \frac{1}{i\hbar}\,\mathrm{Sp}\,[S(t),\, H]\, e^{-S(t)} \equiv 0, \quad (2.63)$$

поскольку

$$\mathrm{Sp}\; e^{-S(t)} = \mathrm{Sp}\,\rho_q(t) = 1, \\ \mathrm{Sp}\,[S(t),\, H]\, e^{-S(t)} = \mathrm{Sp}[e^{-S(t)}, S(t)\,]\, H = 0.$$

Введя обозначение

$$(A; B)^t = \int_0^1 d\tau \left\langle A\, e^{-\tau S(t)} (\, B - \langle B \rangle_q^t\,)\, e^{\tau S(t)} \right\rangle_q^t, \quad (2.64)$$

имеющее смысл квантовой корреляционной функции, запишем (2.62) следующим образом:

$$\lim_{t_0 - t \to -\infty} (\, A(t - t_0)\,, \dot{S}(t_0)\,)^{t_0} = 0. \quad (2.65)$$

Это означает, что корреляция оператора A с оператором производства энтропии исчезает на больших временах (условие ослабления корреляции). Таким образом, если средние $\langle A \rangle^t$ и $\langle A \rangle_q^t$ существуют, то оператор A удовлетворяет условию ослабления корреляции с оператором производства энтропии $\dot{S}(t)$, поскольку предельный переход $t_0 - t \to -\infty$ можно выполнить также фиксируя t_0 и устремляя $t \to +\infty$.

Запаздывающие и опережающие решения уравнения Лиувилля

Формально бесконечно малые источники в уравнении (2.42) из множества различных решений уравнения Лиувилля отбирают некоторые определенные решения, обладающие заданным поведением в бесконечно удаленном прошлом. Можно построить и другие решения этого уравнения, которые имеют заданное поведение в бесконечно удаленном будущем. Такие решения можно получить, заменив в уравнении (2.42) знак источника на обратный. Ниже мы подробно остановимся на этом вопросе. Таким образом, в общем случае введение бесконечно малых источников дает возможность отобрать два фундаментальных решения уравнения Лиувилля – запаздывающее (2.42) и опережающее. Ниже показано, что если запаздывающее решение приводит к возрастанию энтропии системы, то опережающее решение – к убыванию энтропии. Поэтому физический смысл имеют только запаздывающие решения. Аналогичная ситуация имеет место в теории дифференциальных уравнений в частных производных, где введение бесконечно малых источников дает возможность отобрать те решения дифференциального уравнения, которые обладают правильным поведением на бесконечности (принцип предельного поглощения для волнового уравнения, или уравнения Гельмгольца [21]).

Близкий к этому прием введения бесконечно малого слагаемого в уравнение Шредингера в формальной теории рассеяния Гелл-Манна и Голдбергера [149] выделяет запаздывающие и опережающие решения этого уравнения, удовлетворяющие определенным граничным условиям в бесконечно удаленном прошлом и бесконечно удаленном будущем соответственно. Выбор только запаздывающих решений соответствует наложению условия причинности.

До сих пор мы имели дело только с запаздывающими решениями уравнения Лиувилля (2.42), которые обозначены в этом разделе как $\rho^{(+)}(t)$ (эволюция в направлении возрастания времени t). Явный вид статистического оператора $\rho^{(+)}(t)$ обусловлен наложением граничного условия

$$(\rho^{(+)}(t) - \rho_q(t))|_{t\to-\infty} \to 0 \tag{2.66}$$

в бесконечно удаленном прошлом. Аналогично можно построить и опережающее решение $\rho^{(-)}(t)$, удовлетворяющее граничному условию

$$(\rho^{(-)}(t) - \rho_q(t))|_{t\to+\infty} \to 0. \tag{2.67}$$

Оба решения можно получить из решения задачи Коши

$$\rho(t) = e^{-i(t-t_0)L}\, \rho_q(t_0), \tag{2.68}$$

устремляя интервал времени $t_1 = t_0 - t \to -\infty$ ($\rho^{(+)}(t)$) и $t_1 = t_0 - t \to +\infty$ для ($\rho^{(-)}(t)$).

В связи с этим уместно напомнить, что квазиравновесный статистический оператор $\rho_q(t)$ зависит от набора макроскопических переменных

$\mathcal{F}_n(t)$ или $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$, которые определяются самосогласованным образом с помощью уравнений

$$\mathrm{Sp}\ \mathcal{P}_n\, \rho^{(+)}(t) = \mathrm{Sp}\ \mathcal{P}_n\, \rho_q(t)$$

в случае запаздывающего решения уравнения Лиувилля и

$$\mathrm{Sp}\ \mathcal{P}_n\, \rho^{(-)}(t) = \mathrm{Sp}\ \mathcal{P}_n\, \rho_q(t)$$

в случае опережающего решения. Из этих уравнений получаются наборы макроскопических переменных $\mathcal{F}_n^{(+)}(t)$, $(\langle \mathcal{P}_n \rangle^{t(+)})$ и $\mathcal{F}_n^{(-)}(t)$, $(\langle \mathcal{P}_n \rangle^{t(-)})$, которые описывают эволюцию системы соответственно в направлении возрастания и убывания времени. Поэтому эти величины связаны между собой операцией обращения времени. Для того чтобы подчеркнуть это обстоятельство, запишем соотношение (2.68) при $t_1 = t_0 - t \to \mp\infty$ в следующем виде:

$$\rho^{(\pm)}(t) = \{e^{-i(t-t_0)L}\, \rho_q^{(\pm)}(t_0)\}|_{t_0 - t \to \mp\infty},$$
$$\rho_q^{(\pm)}(t) = exp\{-S^{(\pm)}(t)\} = exp\{-\Phi^{(\pm)}(t) - \sum_n \mathcal{P}_n\, \mathcal{F}_n^{(\pm)}(t)\}. \quad (2.69)$$

Применяя к (2.69) теорему Абеля при $t_0 - t \to \mp\infty$, получаем

$$\rho^{(+)}(t) = \varepsilon \int_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\, \rho_q^{(+)}(t + t_1), \qquad \varepsilon \to +0,$$
$$\rho^{(-)}(t) = \varepsilon \int_{0}^{\infty} dt_1\, e^{-\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\, \rho_q^{(-)}(t + t_1), \qquad \varepsilon \to +0. \quad (2.70)$$

Выражение для $\rho^{(-)}(t)$ получено с помощью следующего предельного соотношения (теорема Абеля):

$$\lim_{\varepsilon \to +0} \varepsilon \int_0^\infty e^{-\varepsilon t}\, f(t) = \lim_{\varepsilon \to +0} \varepsilon \int_0^\infty dt\, e^{-t}\, f(t/\varepsilon) = \lim_{t \to \infty} f(t),$$

если этот предел существует. Запаздывающее и опережающее решения уравнения Лиувилля (2.70) можно записать также в виде

$$\rho^{(\pm)}(t) = \pm\varepsilon \int_{\mp\infty}^{0} dt_1\, e^{\pm\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\, \rho_q^{(\pm)}(t + t_1), \qquad \varepsilon \to +0 \quad (2.71)$$

или

$$\rho^{(\pm)}(t) = \varepsilon \int\limits_{-\frac{\varepsilon}{|\varepsilon|}\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\, \rho_q^{(\pm)}(t+t_1), \qquad \varepsilon \to \pm 0. \tag{2.72}$$

Действуя на решение $\rho^{(-)}(t)$ оператором $(\partial/\partial t + iL)$, будем иметь

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\rho^{(-)}(t) = \varepsilon \int\limits_{0}^{\infty} dt_1\, e^{-\varepsilon t_1}\, \{\frac{d}{dt_1}\, e^{it_1 L}\, \rho_q^{(-)}(t+t_1)\} =$$

$$= \varepsilon(\,\rho^{(-)} - \rho_q^{(-)}(t)). \tag{2.73}$$

Здесь мы проинтегрировали по частям по времени t_1, полагая, что

$$\lim_{t_1 \to +\infty} \varepsilon e^{-\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\, \rho_q^{(-)}(t+t_1)\} = 0. \tag{2.74}$$

Итак, оба решения (2.70) удовлетворяют уравнениям Лиувилля с бесконечно малыми источниками:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\rho^{(\pm)}(t) = \mp\varepsilon\,(\,\rho^{(\pm)}(t) - \rho_q^{(\pm)}(t)\,), \qquad \varepsilon \to +0, \tag{2.75}$$

или

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\rho^{(\pm)}(t) = -\varepsilon\,(\,\rho^{(\pm)}(t) - \rho_q^{(\pm)}(t)\,), \qquad \varepsilon \to \pm 0. \tag{2.76}$$

Бесконечно малые источники в уравнениях движения статистических операторов $\rho^{(\pm)}(t)$ различаются только знаком.

Из определения (2.53) вытекает, что операторы $\rho^{(\pm)}(t)$ связаны между собой операцией обращения времени

$$R\,\rho_q^{(+)}(-t)\,R^{-1} = \rho_q^{(-)}(t), \tag{2.77}$$

так что оператор $\rho'_q(t)$ (2.54) совпадает с $\rho_q^{(-)}(t)$. Отсюда следует, что

$$\Phi^{(-)}(t) = \Phi^{(+)}(-t), \qquad \mathcal{F}_n^{(-)}(t) = \epsilon_n \mathcal{F}_n^{(+)*}(-t),$$

где $\epsilon_n = \pm 1$ в зависимости от четности или нечетности соответствующих операторов P_n. Поэтому уравнение (2.53) совпадает с уравнением движения (2.73) для опережающего решения уравнения Лиувилля. Учитывая соотношение (2.77), находим, что решения (2.70) преобразуются друг через друга при обращении времени. Действительно, поскольку $R\,e^{itL}\,R^{-1} = e^{-itL}$, $\quad R\,\rho_q^{(+)}(t)\,R^{-1} = \rho_q^{(-)}(-t)$, имеем

$$
\begin{aligned}
R\,\rho^{(+)}(-t)\,R^{-1} &= \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, R\,\{\, e^{it_1 L}\,\rho_q^{(+)}(-t+t_1)\}\,R^{-1} = \\
&= \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{-it_1 L}\,\rho_q^{(-)}(t-t_1) = \\
&= \varepsilon \int\limits_{0}^{\infty} dt_1\, e^{-\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\,\rho_q^{(-)}(t+t_1) \equiv \rho^{(-)}(t) \qquad (2.78)
\end{aligned}
$$

или

$$R\,\rho_q^{(\pm)}(-t)\,R^{-1} = \rho_q^{(\mp)}(t), \qquad (2.79)$$

что и требовалось доказать.

Физический смысл бесконечно малых источников в уравнении Лиувилля

При построении статистической механики обычно предполагается, что уравнение Лиувилля можно записать для некоторой изолированной от внешних воздействий системы. Именно это обстоятельство дает возможность пользоваться обычными уравнениями механики для отдельных частиц системы. Однако в своей буквальной форме эта концепция не вполне удовлетворительна, поскольку изолированная система реально не может быть осуществлена. Понятие изолированной системы является полезной абстракцией при решении чисто механических задач. Однако в неравновесной статистической механике введение понятия полностью изолированной системы означает чрезмерное упрощение ситуации. В этом достаточно легко убедиться с помощью простых рассуждений. Взаимодействие выделенной системы с окружением приводит к тому, что уравнение Лиувилля будет выполняться лишь для статистического оператора системы вместе с окружением. Если мы интересуемся состоянием лишь данной системы, то ее статистический оператор (или функция распределения) удовлетворяет уравнению Лиувилля с дополнительными членами, вызванными взаимодействием с окружением. Эти члены имеют форму непотенциальных сил типа сил трения и зависят от переменных как системы, так и окружения. Поскольку эти силы зависят как от переменных системы, так и от переменных окружающей среды, они, вообще говоря, неинвариантны по отношению к инверсии времени для динамических переменных выделенной системы. Поэтому учет окружения должен приводить к появлению необратимости во времени уравнений, описывающих эволюцию системы. Может показаться, что эту трудность удается обойти, если ввести в рассмотрение расширенную систему, включающую окружение, а под гамильтонианом такой расширенной системы понимать сумму гамильтонианов системы, ее окружения и взаимодействия между ними. Однако такая расширенная система, в свою очередь, будет иметь свое окружение, и т.д. Поэтому неравновесная статистическая механика должна в какой-то мере учитывать случайные силы, действующие на систему со стороны ее окружения, но достаточно идеализированным способом. То обстоятельство, что действующие на систему извне силы должны иметь именно случайный характер, объясняется зависимостью этих сил от неконтролируемых динамических переменных окружения.

Рассмотрим с этой точки зрения уравнение Лиувилля с источником (2.42), записав его в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\,\rho(t) = -\frac{\rho(t) - \rho_q(t)}{T}, \tag{2.80}$$

где $T = (1/\varepsilon) \to +\infty$. Очевидно, что правую часть этого уравнения можно рассматривать как релаксационный член, который обусловливает стремление статистического оператора $\rho(t)$ к $\rho_q(t)$ при $t \to -\infty$. Это выражение напоминает упрощенный модельный интеграл столкновений в кинетическом уравнении Больцмана [35]

$$-\frac{f(t) - f_0(t)}{\tau},$$

где τ– время релаксации функции распределения частиц. Данный интеграл столкновений описывает релаксацию неравновесной функции распределения по импульсам $f(t)$ к локально-равновесному значению:

$$f_0(t) = n(x,t)\left(\frac{\beta(x,t)}{2\,\pi\,m}\right)^{3/2}\,\exp\{-\frac{\beta(x,t)(p - mV(x,t)\,)^2}{2m}\}$$

за характерное время τ, которое в данном случае конечно, ($n(x,t)$, $\beta(x,t)$, $V(x,t)$ – локальные значения плотности, обратной температуры и массовой скорости частиц массы m).

В общем случае наличие сил трения взаимодействия между системой и ее окружением можно учесть, добавив к уравнению Лиувилля член типа источника

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\rho = R, \tag{2.81}$$

где оператор R явно зависит от переменных системы, неинвариантен по отношению к инверсии времени и, вообще говоря, конечен. Задавая определенные модели окружающей среды, как это делалось, например, в работах Бергмана и Либовица [135] и ряда других (краткий обзор этих работ см. у Честера [126]), можно получить явную форму оператора R–стохастического члена в уравнении Лиувилля:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\rho = -\frac{1}{T}(\rho - \bar{\rho}), \tag{2.82}$$

где $\bar{\rho}$ есть значение статистического оператора системы, которое соответствует равновесию между системой и окружением. Если окружение находится в состоянии статистического равновесия, то, очевидно, $\bar{\rho}(t) = \rho_0$, где ρ_0 есть равновесное распределение Гиббса. В случае неравновесного окружения оператор $\bar{\rho}$ также должен быть неравновесным.

Интегрируя уравнение (2.81), получаем

$$\rho(t) = \frac{1}{T}\int\limits_{-\infty}^{t} dt_0\, e^{(t_0-t)/T}\, e^{i(t_0-t)L}\,\bar{\rho}(t_0) \equiv$$
$$\equiv \int\limits_{-\infty}^{t} dt_0\, W(t,t_0)\, e^{i(t_0-t)L}\,\bar{\rho}(t_0), \tag{2.83}$$

где

$$W(t,t_0) = \frac{1}{T}\, e^{\frac{t_0-t}{T}}. \tag{2.84}$$

Выражение (2.83) для статистического оператора можно интерпретировать следующим образом. Из формулы (2.83) видно, что $\rho(t)$ представляет собой пакет решений задачи Коши

$$e^{-i(t-t_0)L}\,\bar{\rho}(t_0)$$

для разных начальных моментов времени t_0, лежащих в интервале $-\infty \leq t_0 \leq t$. Эти решения умножаются на вероятность $W(t,t_0)$ не испытать столкновения с окружением в течение времени эволюции $t - t_0$. Различные способы записи источника в уравнении Лиувилля (2.81) соответствуют различным возможным выражениям для вероятности $W(t, t_0)$. Выбору источника в форме (2.82) отвечает показательное распределение (2.84).

Нетрудно убедиться в существовании глубокой аналогии между уравнением движения (2.82) и его решением (2.80) и соответствующими результатами, полученными выше для неравновесного статистического оператора. Эти формулы совпадают, если под $\bar{\rho}(t)$ понимать квазиравновесный статистический оператор $\rho_q(t)$:

$$\bar{\rho}(t) = \rho_q(t), \tag{2.85}$$

а время релаксации T устремить к бесконечности $T \equiv (1/\varepsilon) \to +\infty$, вычисляя этот предел после термодинамического предела.

На основании этой аналогии можно дать простую физическую интерпретацию неравновесного статистического оператора (2.19). Система, которая в начальный момент времени t_0 описывалась квазиравновесным статистическим оператором $\rho_q(t)$, эволюционирует как изолированная система с гамильтонианом H, совершая при этом случайные переходы с вероятностью $W(t, t_0)$ под влиянием взаимодействия с окружением ("термостатом"). Неравновесный статистический оператор есть среднее по всем начальным состояниям с вероятностью

$$W(t, t_0) = \frac{1}{T}\, e^{-(t-t_0)/T}$$

не испытать столкновения с окружением в течение времени эволюции $t - t_0$, причем среднее время между случайными переходами стремится к бесконечности.

Таким образом, можно сказать, что уравнение движения (2.42) и явное выражение (2.19) для неравновесного статистического оператора соответствуют идеализированному, условному учету неизолированного характера реальной макроскопической системы, когда эффективное время релаксации системы при взаимодействии с окружением стремится к бесконечности. Следует отметить, что и понятие термостата, связанное с такой интерпретацией уравнения (2.42), также оказывается условным. Структура бесконечно малого источника в (2.42) соответствует взаимодействию системы с окружением, которое само по себе не является равновесным, а только квазиравновесным с распределением $\rho_q(t)$. Совместное влияние внутренней эволюции системы и ее случайного бесконечно малого взаимодействия с термостатом формирует неравновесный статистический оператор в виде (2.19) с теми же значениями макроскопических переменных, что и для оператора $\rho_q(t)$.

Источник в уравнении Лиувилля (2.42) сохраняет главное свойство оператора R– нарушать неинвариантность уравнения Лиувилля по отношению к обращению времени. Сохранение этого свойства источника делает уравнение Лиувилля (2.42) необратимым во времени и обеспечивает необратимый характер эволюции макроскопических средних.

Влияние окружения на динамику выделенной системы можно учесть и другими путями. Например, можно ввести источник не в уравнение Лиувилля для статистического оператора, а в уравнение движения его логарифма (см. работы Мак-Леннана [183]). Источник такого типа, по Мак-Леннану, представляет собой поток энтропии, поступающей из окружения в выделенную систему. Другой возможный путь состоит в конструировании квазиинтегралов движения, динамика которых учитывает взаимодействие между системой и окружающей средой. Это эквивалентно введению бесконечно малого источника в уравнение движения для логарифма статистического оператора.

2.2. Другие формулировки граничных условий к уравнению Лиувилля

Мы построили явное выражение для неравновесного статистического оператора (2.19) и уравнение Лиувилля с бесконечно малым источником (2.42), пользуясь граничным условием, которое можно записать в виде

$$\rho(t) = \left(e^{-i(t-t_0)L}\,\rho_q(t_0)\right)_{t_0-t\to-\infty}. \tag{2.86}$$

(Здесь мы будем рассматривать только запаздывающую форму граничных условий.) Формулировка граничного условия (2.86) не является единственно возможной. То же самое уравнение Лиувилля с бесконечно малым источником можно получить и при других способах записи граничного условия, которые могут оказаться удобнее в приложениях.

Например, можно исходить из граничного условия

$$\{e^{-i(t_0-t)L}\,(\rho(t_0) - \rho_q(t_0)\,)\}_{t_0-t\to-\infty} \to 0, \tag{2.87}$$

из которого, очевидно, сразу получается формула (2.17), если $\rho(t)$ удовлетворяет точному уравнению Лиувилля. Переписав (2.87) в виде

$$e^{-it_1L}\{\rho(t+t_1)-\rho_q(t+t_1)\}_{t_1\to-\infty}\to 0 \tag{2.88}$$

и применяя к соотношению (2.88) теорему Абеля, получаем

$$\varepsilon\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}e^{it_1L}\,\rho(t+t_1)=\varepsilon\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1L}\,\rho_q(t+t_1)\quad\to+0. \tag{2.89}$$

Покажем, что уравнение Лиувилля с граничным условием (2.88) эквивалентно уравнению Лиувилля с бесконечно малым источником (2.42), которое, как мы видели выше, автоматически учитывает граничное условие в форме (2.86). Пусть $\rho(t)$ удовлетворяет уравнению Лиувилля

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+iL\right)\rho(t)=0$$

и мы ищем решение этого уравнения с граничным условием (2.87) или (2.88). Интегрируя левую часть (2.88) по частям, получаем

$$\rho(t)-\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}e^{it_1L}\,\left(\frac{\partial}{\partial t}+iL\right)\rho(t+t_1)=$$

$$=\varepsilon\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1L}\,\rho_q({}_t{+}t_1). \tag{2.90}$$

Если $\rho(t)$ – интеграл уравнения Лиувилля, то интегральный член в левой части соотношения (2.90) тождественно равен нулю. Интересно отметить, что этот член обращается в нуль также и в случае, если $\rho(t)$ удовлетворяет уравнению Лиувилля с бесконечно малым источником(2.42). В последнем случае интегральный член

$$-\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}e^{it_1L}\,\left(\frac{\partial}{\partial t}+iL\right)\rho(t+t_1)=$$

$$=\varepsilon\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1L}\,(\rho(t+t_1)-\rho_q({}_t{+}t_1)\equiv\widetilde{\rho(t)}-\widetilde{\rho_q(t)}. \tag{2.91}$$

Обращение в нуль этого выражения обеспечивается граничным условием (2.89). Тогда из (2.90) мы получаем решение (2.19), т.е.

$$\rho(t) = \widetilde{\rho_q(t)}, \tag{2.92}$$

и

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\rho(t) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} \frac{d}{dt_1} e^{it_1 L} \rho_q(t+t_1) = -\varepsilon(\,\rho(t) - \rho_q(t)\,). \tag{2.93}$$

Это доказывает эквивалентность записи граничных условий для уравнения Лиувилля в форме (2.86) и (2.87).

Из сопоставления формул (2.89) и (2.92) видно, что при $\varepsilon \to +0$ операция взятия инвариантной части имеет свойства проекционного оператора. Действительно, из соотношения

$$\rho(t) = \widetilde{\rho_q(t)}$$

вытекает, что

$$\widetilde{\rho_q(t)} = \widetilde{\widetilde{\rho_q(t)}}. \tag{2.94}$$

Это утверждение следует понимать в том смысле, что после взятия термодинамического предела средние значения динамических переменных по статистическим операторам $\widetilde{\rho_q(t)}$ и $\overset{n}{\widetilde{\rho_q(t)}}$ в пределе $\varepsilon \to +0$ совпадают между собой.

Удобство использования граничных условий в форме (2.87) связано с тем обстоятельством, что выражение

$$e^{it_1 L}\rho(t+t_1) = e^{t_1(\partial/\partial t + iL)}\rho(t),$$

где $\rho(t)$ – произвольный статистический оператор, соответствует эволюции $\rho(t)$ по фазовой траектории в течение времени t_1. При этом $\rho(t)$ не обязательно удовлетворяет уравнению Лиувилля. Под эволюцией по фазовой траектории произвольного зависящего от времени оператора мы понимаем такое его изменение, при котором динамические переменные преобразуются по уравнениям механики

$$(p, q) \to e^{it_1 L}(p, q),$$

а явно входящее время t принимает значение $t + t_1$, так что

$$B(t; p, q)) \to e^{it_1 L}\, B(t + t_1; p, q) = \, B(t + t_1; e^{it_1 L} p, e^{it_1 L} q).$$

Интегралы точного уравнения Лиувилля остаются неизменными при эволюции по фазовой траектории

$$A(t) = e^{itL}\, A(t + t_1), \qquad (\partial/\partial t + iL) A(t) = 0. \tag{2.95}$$

Соотношение (2.95) есть одна из формулировок теоремы Лиувилля. В связи с этим граничное условие (2.87) означает, что в результате достаточно продолжительной эволюции по фазовой траектории системы начальное распределение $\rho_q(t)$ трансформируется в интеграл уравнения Лиувилля с заданным гамильтонианом H.

Другая удобная форма граничных условий может быть получена для систем, где полный гамильтониан H можно представить в виде $H = H_0 + V$, где H_0 – гамильтониан невозмущенной системы, а V – некоторое возмущение. Оператор Лиувилля системы можно представить в виде $L = L_0 + L_V$. Будем исходить из граничного условия в форме

$$e^{-i(t-t_0)L_0}\, (\rho(t_0) - \rho_q(t_0)\,)_{t_0 - t \to -\infty} = 0, \tag{2.96}$$

или с использованием теоремы Абеля

$$\varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L_0}\, \rho(t + t_1) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1 t_1}\, e^{it_1 L_0}\, \rho_q(t + t_1). \tag{2.97}$$

Интегрируя по частям, запишем (2.97) в виде

$$\rho(t) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L_0}\, (\frac{\partial}{\partial t} + iL_0) \rho(t + t_1) =$$

$$= \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L_0}\, \rho_q(t + t_1). \tag{2.98}$$

Пусть $\rho(t)$ – интеграл точного уравнения Лиувилля. Докажем, что это уравнение совместно с граничным условием (2.96) или (2.97) эквивалентно уравнению Лиувилля с бесконечно малым источником (2.42) и, следовательно, граничные условия (2.96)и (2.97) эквивалентны граничным условиям (2.86),(2.87).

Замечая, что интегральный член в левой части (2.98) равен

$$-\int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1L_0}\, iL_V\, \rho(t+t_1), \tag{2.99}$$

если $\rho(t)$ есть интеграл точного уравнения Лиувилля, и действуя на правую и левую части соотношения (2.98) оператором $(\partial/\partial t + iL_0)$, получим

$$(\frac{\partial}{\partial t} + iL_0)\,\rho(t) + \int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1L_0}\,(\frac{\partial}{\partial t} + iL_0) iL_V\,\rho(t+t_1) =$$
$$= \varepsilon \int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, \frac{d}{dt_1} e^{it_1L_0}\,\rho_q(t+t_1). \tag{2.100}$$

Отметим, что если $\rho(t)$ является решением не точного уравнения Лиувилля, а уравнения Лиувилля с бесконечно малым источником (2.42), то вместо (2.99) получим выражение

$$-\int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1L_0}\,\{iL_V\,\rho(t+t_1) + \varepsilon(\rho(t+t_1) - \rho_q(t+t_1))\}. \tag{2.101}$$

Однако в силу граничного условия (2.97) интеграл от двух последних членов (2.101) обращается в нуль, и мы снова получаем выражение (2.99).

Интегрируя выражение (2.100) еще один раз по частям, имеем

$$(\frac{\partial}{\partial t} + iL_0 + iL_V)\,\rho(t) = \varepsilon \int_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1L_0}\,\{iL_V\,\rho(t+t_1) -$$
$$-\, \varepsilon\rho_q(t+t_1)\} + \varepsilon\rho_q(t). \tag{2.102}$$

Согласно формулам (2.98) и (2.99) интегральный член в (2.102) равен $-\varepsilon\rho(t)$, так что уравнение (2.102) принимает следующий вид:

$$(\frac{\partial}{\partial t} + iL)\,\rho(t) = -\varepsilon(\,\rho(t) - \rho_q(t)\,),$$

т.е. совпадает с уравнением Лиувилля с бесконечно малым источником (2.42), соответствующим граничному условию (2.86). Это доказывает эквивалентность граничных условий в форме (2.86) и (2.96). Граничное условие в форме (2.96) оказывается особенно удобным при построении интегральных уравнений для неравновесного статистического оператора и формулировки теории возмущений по малому взаимодействию между подсистемами или взаимодействию с полем внешних сил [45, 66].

Случай гамильтониана, зависящего от времени

До сих пор мы рассматривали системы, гамильтониан которых не зависит явно от времени. Все полученные результаты легко обобщаются на случай, когда операторы $H(t)$ и $L(t)$ содержат такую зависимость.

Уравнение Лиувилля с источником (2.42) в этом случае принимает вид

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL(t)\right)\rho(t) = -\varepsilon(\rho(t) - \rho_q(t)\,). \tag{2.103}$$

Вычитая из обоих частей этого уравнения оператор

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL(t)\right)\rho_q(t), \tag{2.104}$$

приведем его к виду

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL(t) + \varepsilon\right)(\rho - \rho_q) = -\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL(t)\right)\rho_q(t), \tag{2.105}$$

или в другой форме

$$\begin{gathered}\frac{d}{dt}e^{\varepsilon t}T\,\exp\{i\int\limits_{-\infty}^{t} dt'\,L(t')\}(\rho(t) - \rho_q(t)) = \\ = -e^{\varepsilon t}\,T\,\exp\{i\int\limits_{-\infty}^{t} dt'\,L(t')\}\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL(t)\right)\rho_q(t),\end{gathered} \tag{2.106}$$

где T – символ хронологического упорядочения (см.[56]), который производит упорядочение зависящих от времени операторов, размещая их в хронологическом порядке убывания времени, а

$$T\,\exp\{i\int\limits_{t_0}^{t} dt'\,L(t')\}$$

есть оператор эволюции, действующий по правилу

$$T\,\exp\{i\int\limits_{t_0}^{t} dt'\,L(t')\}A = U^{+}(t,t_0)\,A\,U(t,t_0), \tag{2.107}$$

где

$$U(t,t_0) = T\,\exp\{\frac{i}{\hbar}\int\limits_{t_0}^{t} dt'\,L(t')\} = 1 + \frac{1}{i\hbar}\int\limits_{t_0}^{t} dt'\,H(t') +$$

$$+\left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int\limits_{t_0}^{t} dt'\,H(t')\int\limits_{t_0}^{t'} H(t'')dt'' + \ldots, \tag{2.108}$$

причем операторы $U(t,t_0)$ удовлетворяют уравнению движения

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t,t_0) = H(t)\,U(t,t_0) \tag{2.109}$$

с граничным условием $U(t_0,t_0) = 1$. В уравнении (2.106) $t_0 = -\infty$. Из этих уравнений видно, что

$$\frac{\partial}{\partial t}T\,\exp\{i\int\limits_{t_0}^{t} dt'\,L(t')\} = T\exp\{i\int\limits_{t_0}^{t} dt'\,L(t')\}\,iL(t),$$

$$\frac{\partial}{\partial t_0}T\,\exp\{i\int\limits_{t_0}^{t} dt'\,L(t')\} = -iL(t_0)\,T\exp\{i\int\limits_{t_0}^{t} dt'\,L(t')\}. \tag{2.110}$$

Интегрируя уравнение (2.106) по времени от$-\infty$ до t, получаем

$$e^{\varepsilon t}T\,\exp\{i\int\limits_{-\infty}^{t} dt'\,L(t')\}(\,\rho(t) - \rho_q(t)\,) =$$

$$= -\int\limits_{-\infty}^{t} dt_1\,e^{\varepsilon t_1}T\,\exp\{i\int\limits_{-\infty}^{t_1} dt'\,L(t')\}\,(\frac{\partial}{\partial t_1} + iL(t_1)\,)\rho_q(t_1). \tag{2.111}$$

Здесь учтено, что

$$\lim_{t\to-\infty} e^{\varepsilon t}\,T\exp\{i\int\limits_{-\infty}^{t} dt'\,L(t')\}\,(\rho(t) - \rho_q(t)\,) = 0. \tag{2.112}$$

Применяя правила дифференцирования оператора эволюции (2.110), запишем (2.111) в виде

$$\rho(t) = \rho_q(t) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \frac{d}{dt_1} T\, \exp\{i \int\limits_{t}^{t+t_1} dt'\, L(t')\}\rho_q(t+t_1) =$$

$$= \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} T\, \exp\{i \int\limits_{t}^{t+t_1} dt'\, L(t')\}\rho_q(t+t_1). \tag{2.113}$$

Это выражение для неравновесного статистического оператора переходит в полученную ранее формулу (2.19), если гамильтониан системы не зависит от времени. В случае, если гамильтонианы $H(t)$ явно зависят от времени, вместо (2.87) мы получаем граничное условие

$$T\, \exp\{i \int\limits_{t}^{t_0} dt'\, L(t')\}\, (\rho(t_0) - \rho_q(t_0)\,)|_{t_0 - t \to -\infty} \to 0 \tag{2.114}$$

или

$$\varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, T\, \exp\{i \int\limits_{t}^{t+t_1} dt'\, L(t')\}\, (\rho(t+t_1) - \rho_q(t+t_1)\,) = 0,$$

$$\varepsilon \to +0. \tag{2.115}$$

Глава 3

Эквивалентность некоторых методов неравновесной статистической механики

В последние годы построен ряд схем теоретического описания необратимых процессов в неравновесных системах [43, 40, 183, 200]. В основе этих методов лежит гипотеза о сокращении числа параметров, необходимых для описания неравновесной системы в процессе ее эволюции. Предполагается, что для моментов времени, больших некоторого характерного времени "забывания" исходных корреляций, состояние системы можно описать средними значениями $\langle \mathcal{P}_m \rangle^t = \operatorname{Sp} \mathcal{P}_m \, \rho(t, 0)$ некоторого ограниченного набора операторов $\mathcal{P}_m$. При этом неравновесный статистический оператор $\rho(t, 0)$ можно построить как функционал, зависящий только от операторов $\mathcal{P}_m$ и функций $\langle \mathcal{P}_m \rangle^t$. Сами функции $\langle \mathcal{P}_m \rangle^t$ определяются в результате решения замкнутой системы нелинейных интегродифференциальных уравнений, получаемых усреднением операторных уравнений движения для $\mathcal{P}_m$ по $\rho(t, 0)$. Предложенные теоретические схемы содержат различные рецепты построения неравновесного статистического оператора, соответствующего такому сокращенному описанию неравновесных систем.

В каждом из методов неравновесный статистический оператор тесно связан с квазиравновесным статистическим оператором $\rho_q(t,0)$:

$$\rho_q(t,0) = \exp\{-S(t,0)\}, \qquad S(t,0) = \Phi(t) + \sum_m \mathcal{F}_m(t)\,\mathcal{P}_m,$$
$$\Phi(t) = \ln\,\mathrm{Sp}\exp\{-\sum_m \mathcal{F}_m(t)\,\mathcal{P}_m\}, \tag{3.1}$$

причем истинные средние операторов $\mathcal{P}_m$ приравниваются средним значениям этих операторов по распределению $\rho_q(t,0)$:

$$\langle\mathcal{P}_m\rangle^t = \mathrm{Sp}\ \mathcal{P}_m\rho(t,0) = \langle\mathcal{P}_m\rangle_q^t\,, \tag{3.2}$$

что дает уравнения, определяющие $\mathcal{F}_m(t)$.

Два набора функций $\langle\mathcal{P}_m\rangle^t$ и $\mathcal{F}_m(t)$ являются сопряженными в смысле неравновесной термодинамики и представляют собой наборы обобщенных термодинамических сил и термодинамических координат соответственно. Таким образом, в рамках каждой из схем [40, 43, 183, 200] существует одна и та же связь термодинамических сил с термодинамическими координатами

$$\langle\mathcal{P}_m\rangle^t = -\frac{\delta\Phi(t)}{\delta\mathcal{F}_m(t)}, \qquad \mathcal{F}_m(t) = \frac{\delta S(t)}{\delta\,\langle\mathcal{P}_m\rangle^t}, \tag{3.3}$$

где $S(t)$ – энтропия системы. Все эти схемы приводят к одинаковым по форме обобщенным кинетическим уравнениям, описывающим эволюцию во времени функций $\langle\mathcal{P}_m\rangle^t$ и $\mathcal{F}_m(t)$,

$$\left\langle\dot{\mathcal{P}}_m\right\rangle^t = \mathrm{Sp}(\dot{\mathcal{P}}_m\,\rho(t)\,) = -\sum_n \frac{\delta^2\Phi(t)}{\delta\mathcal{F}_m(t)\delta\mathcal{F}_n(t)}\dot{\mathcal{F}}_n(t), \tag{3.4}$$

$$\dot{\mathcal{F}}_m(t) = \sum_n \frac{\delta^2 S(t)}{\delta\,\langle\mathcal{P}_m\rangle^t\,\delta\,\langle\mathcal{P}_n\rangle^t}\left\langle\dot{\mathcal{P}}_n\right\rangle^t, \tag{3.5}$$

где

$$\dot{\mathcal{F}}_m(t) = \frac{\partial\mathcal{F}_m(t)}{\partial t}, \quad \dot{\mathcal{P}}_m = \frac{1}{i\hbar}[\mathcal{P}_m,\,H]$$

(H – гамильтониан системы), и к одинаковым по форме выражениям для производства энтропии $\dot{S}(t)$

$$\dot{S}(t,0) = \frac{d}{dt}\,\langle S(t,0)\rangle^t = -\sum_{mn}\frac{\delta^2\Phi(t)}{\delta\mathcal{F}_m(t)\delta\mathcal{F}_n(t)}\dot{\mathcal{F}}_n(t)\mathcal{F}_m(t). \tag{3.6}$$

Формулы (3.4)–(3.6) в разных методах различаются только способом усреднения операторов $\dot{\mathcal{P}}_m$, т.е. явными выражениями для средних потоков $\left\langle \dot{\mathcal{P}}_m \right\rangle^t$, которые зависят от явных выражений для $\rho(t,0)$.

Ниже покажем, что методы, изложенные авторами в работах [40, 43, 183, 200], эквивалентны между собой в том смысле, что приводят при некоторых предположениях весьма общего характера к одинаковым обобщенным кинетическим уравнениям для функций $\langle \mathcal{P}_m \rangle^t$ и $\mathcal{F}_m(t)$, связанным между собой одинаковыми термодинамическими равенствами (3.3).

Эквивалентность метода неравновесного статистического оператора и метода Мак-Леннана

В методе предложенном в [38, 221, 222], неравновесный статистический оператор записывается в виде канонического распределения квазиинтегралов движения и выражается через инвариантную часть оператора энтропии $S(t,0)$:

$$\rho(t,0) = \exp\{-\varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\, S(t+t_1,0)\} = \exp\,\{-\widetilde{S(t,0)}\}. \qquad (3.7)$$

Этот метод построения неравновесного статистичекого оператора тесно связан с методом Мак-Леннана [183], котрый вводит в уравнение Лиувилля член, описывающий влияние термостата. Эта схема рассмотрения неравновесных процессов тесно связана с методом неравновесного статистического оператора I [40], изложенным нами выше, где влияние термостата описывается бесконечно малыми источниками в уравнении Лиувилля. Отличие метода [38, 40] от метода Мак-Леннана [183] состоит в том, что вместо источников, описывающих конечное влияние термостата, в уравнение Лиувилля вводятся бесконечно малые источники, отбирающие его запаздывающие решения [43]. После интегрирования по частям и отбрасывания поверхностных интегралов методы [40] и [183] приводят к одинаковым результатам, и в этом смысле они эквивалентны. Поэтому далее мы будем сравнивать с другими методами только метод [40] .

Различные методы построения неравновесного статистического оператора

Покажем эквивалентность представлений неравновесного статистического оператора в двух формах:

$$\rho(t,0) = \exp\{-\varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, S(t+t_1,t_1)\} \tag{3.8}$$

и

$$\rho(t,0) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{-S(t+t_1,t_1)}. \tag{3.9}$$

Запишем инвариантную часть квазиравновесного распределения в виде

$$\begin{aligned}\rho(t,0) = \widetilde{\rho}_q(t,0) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{-S(t+t_1,t_1)} = \\ = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{-\widetilde{S}(t+t_1,t_1)-I(t+t_1,t_1)} = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{-\widetilde{S}(t+t_1,t_1)} + \\ + \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \int\limits_{0}^{1} d\tau_1 \int\limits_{0}^{\tau_1} d\tau_2 \ldots \\ \ldots \int\limits_{0}^{\tau_{n-1}} d\tau_n\, I_{\tau_1}(t+t_1,t_1) \ldots I_{\tau_n}(t+t_1,t_1)\, e^{-\widetilde{S}(t+t_1,t_1)}.\end{aligned} \tag{3.10}$$

Здесь

$$\widetilde{S}(t,0) = S(t,0) - I(t,0),$$

$$I(t,0) = \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, \dot{S}(t+t_1,t_1), \quad I(t,t_1) = e^{it_1 H/\hbar} I(t,0) e^{-it_1 H/\hbar}, \tag{3.11}$$

$$\dot{S}(t,0) = \frac{\partial S(t,0)}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[S(t,0),H],$$
$$I_\tau(t+t_1,t_1) = e^{-\tau \widetilde{S}(t+t_1,t_1)} I(t+t_1,t_1) e^{\tau \widetilde{S}(t+t_1,t_1)}.$$

Интегрируя первый член в правой части формулы (3.10) по частям и принимая во внимание, что

$$\frac{d\widetilde{S}(t,0)}{dt} = \frac{\partial \widetilde{S}(t,0)}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[\widetilde{S}(t,0),\, H] = \varepsilon\, I(t,0), \tag{3.12}$$

получим

$$\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{-\widetilde{S}(t+t_1,t_1)} = e^{-\widetilde{S}(t,0)} + \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \int\limits_{0}^{1} d\tau_1 I_{\tau_1}(t+t_1,t_1)\, e^{-\widetilde{S}(t+t_1,t_1)}. \tag{3.13}$$

Второе слагаемое правой части формулы (3.13) взаимно уничтожается с первым членом суммы (при $n = 1$) разложения (3.10). Разность между двумя рассматриваемыми формулами принимает вид

$$\widetilde{e^{-S(t,0)}} \; - \; e^{-\widetilde{S}(t,0)} \quad = \quad \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, B(t \; + \; t_1, t_1)\, e^{-\widetilde{S}(t+t_1,t_1)}, \tag{3.14}$$

$$B(t+t_1,t_1) = \sum_{n=2}^{\infty} (-1)^n \int\limits_{0}^{1} d\tau_1 \int\limits_{0}^{\tau_1} d\tau_2 \ldots \int\limits_{0}^{\tau_{n-1}} d\tau_n\, I_{\tau_1}(t+t_1,t_1) \ldots \ldots I_{\tau_n}(t+t_1,t_1). \tag{3.15}$$

Отметим, что если можно было бы совершить предельный переход $\varepsilon \to +0$ до термодинамического предела, то, воспользовавшись теоремой Абеля, мы бы имели

$$\lim_{t_1 \to -\infty} \widetilde{S}(t+t_1,t_1) = \lim_{t_1 \to -\infty} S(t+t_1,t_1) = S(-\infty,-\infty), \tag{3.16}$$

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \widetilde{S}(t,0) = S(-\infty,-\infty), \tag{3.17}$$

$$\lim_{t_1 \to -\infty} I(t+t_1,t_1) = \lim_{t_1 \to -\infty} I_\tau(t+t_1,t_1) = 0, \qquad \lim_{t_1 \to -\infty} B(t+t_1,t_1) = 0. \tag{3.18}$$

Поэтому при $\varepsilon \to +0$ правая часть (3.14) стремится к нулю. Таким образом, предельные значения двух форм неравновесного статистического оператора (3.8) и (3.11) равны между собой:

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{-S(t+t_1,t_1)} = \lim_{\varepsilon\to 0} \exp\{-\varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, S(t+t_1,t_1)\} = \\ = e^{-S(-\infty,-\infty)}. \tag{3.19}$$

Равенства (3.18) и (3.19) не означают еще, конечно, эквивалентности двух форм (3.8) и (3.11), поскольку предел $\varepsilon\to +0$ следует вычислять только после вычисления средних и устремления объема системы к бесконечности. Можно сказать, что разность (3.14) при малых ε может быть сделана как угодно малой, если предел (3.17) существует.

Обсудим теперь эквивалентность двух форм неравновесного статистического оператора (3.8), (3.11) с точки зрения вычисления средних значений операторов. Отметим прежде всего, что в силу сохранения нормировки неравновесного статистического оператора

$$\mathrm{Sp}\ \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, B(t+t_1,t_1)\, e^{-\widetilde{S}(t+t_1,t_1)} = \mathrm{Sp}\, \widetilde{e^{-S(t,0)}} - \mathrm{Sp}\, e^{-\widetilde{S}(t,0)} = 0 \tag{3.20}$$

при $\varepsilon\to +0$ после взятия шпура. Следовательно, по теореме Абеля

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\ \mathrm{Sp}\, B(t+t_1,t_1)\, e^{-\widetilde{S}(t+t_1,t_1)} = \\ = \lim_{t_1\to -\infty} \mathrm{Sp}\, B(t+t_1,t_1) e^{-\widetilde{S}(t+t_1,t_1)} = 0. \tag{3.21}$$

Умножим правую и левую части равенства (3.14) на произвольный оператор A и вычислим шпур:

$$\lim_{\varepsilon\to 0} \mathrm{Sp}\, A\, \widetilde{e^{-S(t,0)}} - \lim_{\varepsilon\to 0} A e^{-\widetilde{S}(t,0)} = \lim_{t_1\to -\infty} \mathrm{Sp}\ AB(t+t_1,t_1)\, e^{-\widetilde{S}(t+t_1,t_1)}. \tag{3.22}$$

Пусть теперь оператор удовлетворяет принципу ослабления корреляций:

$$\lim_{t_1\to -\infty} \mathrm{Sp}\ AB(t+t_1,t_1)\, e^{-\widetilde{S}(t+t_1,t_1)} = \\ = \langle A\rangle \lim_{t_1\to -\infty} \mathrm{Sp}\ B(t+t_1,t_1)\, e^{-\widetilde{S}(t+t_1,t_1)}, \\ \langle A\rangle = \lim_{t_1\to -\infty} \mathrm{Sp}\ A\, e^{-\widetilde{S}(t+t_1,t_1)}. \tag{3.23}$$

Тогда согласно соотношению (3.21) правая часть формулы (3.22) обращается в нуль и мы получаем

$$\lim_{\varepsilon\to+0} \mathrm{Sp}\, A\, \widetilde{e^{-S(t,0)}} = \lim_{\varepsilon\to+0} \mathrm{Sp}\, A\, e^{-\widetilde{S}(t,0)}. \tag{3.24}$$

Если оператор A равен $\dot{\mathcal{P}}_n$, то из (3.24) следует равенство потоков, обобщенных кинетических уравнений и выражений для производства энтропии, вычисленных с помощью двух форм (3.8) и (3.11). Таким образом, два представления неравновесного статистического оператора дают эквивалентные схемы описания необратимых процессов, если операторы удовлетворяют принципу ослабления корреляций (3.23).

Отметим, что в тех же условиях для обеих форм неравновесного статистического оператора справедливо соотношение

$$\lim_{\varepsilon\to+0} \frac{\partial}{\partial t} \mathrm{Sp}\, A\rho(t,0) = \lim_{\varepsilon\to+0} \frac{1}{i\hbar}\, [A,H]\rho(t,0), \tag{3.25}$$

т.е. *производные по времени от средних равны средним от производных в смысле квазисредних [9], [220], что можно рассматривать как другую формулировку теоремы Лиувилля.* Уравнения движения (3.8), (3.11) имеют вид

$$\frac{\partial\rho(t,0)}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}\,[\rho(t,0),\, H] = -R_i(t,0), \quad (i=1,2), \tag{3.26}$$

где для неравновесного статистического оператора (3.8)

$$R_1(t,0) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \int\limits_{0}^{1} d\tau\, e^{-\tau\widetilde{S}(t,0)} \dot{S}(t+t_1,t_1) e^{(\tau-1)\widetilde{S}(t,0)}, \tag{3.27}$$

а для (3.11)

$$R_2(t,0) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \int\limits_{0}^{1} d\tau\, e^{-\tau S(t+t_1,t_1)} \dot{S}(t+t_1,t_1) e^{(\tau-1)S(t+t_1,t_1)} =$$

$$= \varepsilon(\rho(t,0) - \rho_q(t,0)). \tag{3.28}$$

Условие сохранения нормировки во времени означает, что при $\varepsilon \to +0$

шпур от левой части (3.26) равен нулю. Иначе говоря,

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\operatorname{Sp} R_1(t,0) = \lim_{\varepsilon\to 0}\varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\ \operatorname{Sp}\dot S(t+t_1,t_1)e^{-\widetilde S(t,0)} =$$

$$= \lim_{t_1\to-\infty}\operatorname{Sp}\ \dot S(t+t_1,t_1)e^{-S(t+t_1,t_1)} = \lim_{\varepsilon\to 0}\operatorname{Sp} R_2(t,0) = 0. \quad (3.29)$$

Если оператор A удовлетворяет принципу ослабления корреляций, то

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\operatorname{Sp} AR_1(t,0) = \lim_{t_1\to-\infty}\operatorname{Sp} A\int\limits_{0}^{1} d\tau e^{-\tau\widetilde S(t,0)}\dot S(t+t_1,t_1)e^{(\tau-1)\widetilde S(t,0)} =$$

$$= \langle A\rangle \lim_{t_1\to-\infty}\operatorname{Sp}\dot S(t+t_1,t_1)e^{-\widetilde S(t,0)} = 0\,, \quad (3.30)$$

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\operatorname{Sp} AR_2(t,0) = \lim_{t_1\to-\infty}\operatorname{Sp} A\int\limits_{0}^{1} d\tau e^{-\tau S(t+t_1,t_1)}\dot S(t+t_1,t_1)e^{(\tau-1)S(t+t_1,t_1)} =$$

$$= \langle A\rangle \lim_{t_1\to-\infty}\operatorname{Sp}\dot S(t+t_1,t_1)e^{-S(t+t_1,t_1)} = 0. \quad (3.31)$$

При этом, умножая уравнения движения (3.26) на A и вычисляя шпур, получаем уравнение (3.25). В частном случае, когда $A = \mathcal{P}_n$, а $\rho(t,0) = \tilde\rho_q(t,0)$, то уравнения (3.25) выполняются при любом ε, если

$$\langle\mathcal{P}_n\rangle^t = \operatorname{Sp}(\mathcal{P}_n\rho_q(t,0)) = \langle\mathcal{P}_n\rangle_q^t\,. \quad (3.32)$$

Действительно, умножая (3.11) при $i = 2$ на $\mathcal{P}_m$, с учетом (3.8) и (3.11) получим

$$\frac{\partial}{\partial t}\operatorname{Sp}\mathcal{P}_n\rho(t,0) = \operatorname{Sp}\frac{1}{i\hbar}\,[\mathcal{P}_n,H]\rho(t,0) \quad (3.33)$$

при любом ε.

В общем случае, если параметры $\mathcal{F}_m(t)$ (или $\langle\mathcal{P}_m\rangle^t$) удовлетворяют обобщенным кинетическим уравнениям (3.4), т.е.

$$\frac{d}{dt}\,\langle\mathcal{P}_m\rangle_q^t = \left\langle\dot{\mathcal{P}}_m\right\rangle^t, \quad (3.34)$$

достаточно задать равенство (3.32) при $t = -\infty$, чтобы оно выполнялось в любой момент времени.

Неравновесный статистический оператор и метод Робертсона

Как отмечалось выше [42, 43], неравновесный статистический оператор $\rho(t,0)=\tilde{\rho}_q(t,0)$ удовлетворяет уравнению Лиувилля с источниками

$$\frac{\partial\rho(t,0)}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}[\rho(t,0),\, H]=-\varepsilon(\rho(t,0)-\rho_q(t,0)). \tag{3.35}$$

Запишем это уравнение в эквивалентной форме

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+\varepsilon+iL\right)\delta\rho(t,0)=-\left(\frac{\partial\rho_q(t,0)}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}[\rho_q(t,0),\, H]\right), \tag{3.36}$$

где $\delta\rho(t,0)=\rho(t,0)-\rho_q(t,0)$, а L – оператор Лиувилля

$$iLA=\frac{1}{i\hbar}[A,\, H].$$

Член $(\partial\rho_q(t,0)/\partial t)$ в правой части уравнения (3.36) можно записать в одной из двух форм:

$$\frac{\partial\rho_q(t,0)}{\partial t}=\sum_n\frac{\delta\rho_q(t,0)}{\delta\left<\mathcal{P}_n\right>^t}\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{Sp}\ \mathcal{P}_n\rho_q(t,0) \tag{3.37}$$

или с учетом (3.33)

$$\frac{\partial\rho_q(t,0)}{\partial t}=\sum_n\frac{\delta\rho_q(t,0)}{\delta\left<\mathcal{P}_n\right>^t}\,\mathrm{Sp}\,\dot{\mathcal{P}}_n\rho(t,0)=\sum_n\frac{\delta\rho_q(t,0)}{\delta\left<\mathcal{P}_n\right>^t}\,\mathrm{Sp}\{\dot{\mathcal{P}}_n\rho_q(t,0)+$$
$$+\dot{\mathcal{P}}_n\delta\rho(t,0)\}=-i\mathcal{P}(t)L\rho_q(t,0)-i\mathcal{P}(t)L\rho(t,0), \tag{3.38}$$

где $\mathcal{P}(t)$– проекционный оператор, введенный Робертсоном [200],

$$\mathcal{P}(t)\,A=\sum_n\frac{\delta\rho_q(t,0)}{\delta\left<\mathcal{P}_n\right>^t}\,\mathrm{Sp}\,(\mathcal{P}_n\,A),$$
$$\mathcal{P}(t)\mathcal{P}(t')\,A=\mathcal{P}(t)\,A. \tag{3.39}$$

Выражения (3.37)и (3.38) тождественно равны друг другу, так как в силу существования обобщенных кинетических уравнений

$$\frac{\partial}{\partial t}\left<\mathcal{P}_n\right>^t=\frac{\partial}{\partial t}\,\mathrm{Sp}\,\mathcal{P}_n\rho_q(t,0)=$$
$$=-i\,\mathrm{Sp}\ \mathcal{P}_n\,L\rho_q(t,0)-i\,\mathrm{Sp}\ \mathcal{P}_n\,L\delta\rho(t,0). \tag{3.40}$$

Если взять $(\partial\rho_q(t,0)/\partial t)$ в форме (3.37), то в уравнении (3.36) вся правая часть зависит только от $\rho_q(t,0)$, но не содержит $\rho(t,0)$. В этом случае уравнение (3.36) сразу решается относительно $\rho(t,0)$, и решение имеет вид

$$\rho(t,0) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\, \rho_q(t+t_1,0). \tag{3.41}$$

Если же взять $(\partial\rho_q(t,0)/\partial t)$ в форме (3.38), то после перенесения в левую часть уравнения (3.36) всех членов, содержащих $\delta\rho(t,0)$, получаем

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \varepsilon + i(1-\mathcal{P}(t))L\right)\delta\rho(t,0) = -i(1-\mathcal{P}(t)\,)L\rho_q(t,0). \tag{3.42}$$

Это уравнение можно решить аналогично тому, как это сделано в работах Робертсона [200, 201]. Умножим обе части уравнения (3.42) слева на оператор $e^{\varepsilon t'}T(t,t')$, где оператор $T(t,t')$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial}{\partial t'}T(t,t') = iT(t,t')(1-\mathcal{P}(t')\,)L \tag{3.43}$$

с начальным условием $T(t,t)=1$. Тогда (3.42) принимает вид

$$\frac{d}{dt'}e^{\varepsilon t'}T(t,t')\delta\rho(t',0) = -ie^{\varepsilon t'}T(t,t')(1-\mathcal{P}(t')\,)L\rho_q(t',0). \tag{3.44}$$

Интегрируя уравнение в пределах от $t_1\to-\infty$ до $t_1=t$, получаем

$$\rho(t,0) = \rho_q(t,0) - i\int\limits_{-\infty}^{t} dt'\, e^{\varepsilon(t'-t)}\, T(t,t')(1-\mathcal{P}(t')\,)L\,\rho_q(t',0), \tag{3.45}$$

или

$$\rho(t,0) = \rho_q(t,0) - i\int\limits_{-\infty}^{t} dt'\, e^{\varepsilon(t'-t)}\, T(t,t+t')(1-\mathcal{P}(t+t')\,)L\,\rho_q(t+t',0) \tag{3.46}$$

(полагаем $\lim e^{\varepsilon t'}T(t,t')\delta\rho(T',0)=0$).

Таким образом, формулы (3.41) и (3.45) представляют собой две равноценные формы записи решения уравнения Лиувилля с источником (3.35). Соотношение типа (3.45) лежит в основе метода, развитого в работах Робертсона [200], а соотношение (3.41) в основе метода неравновесного статистического оператора [42]. Отличие формулы (3.45) от соответствующего выражения Робертсона заключается в наличии множителя $e^{\varepsilon(t'-t)}$ в интегральном члене формулы (3.45). Этот множитель связан с необратимым характером уравнения Лиувилля (3.35) с бесконечно малым источником. Если, как делает Робертсон, исходить из точного уравнения Лиувилля без источников в правой части, то получится формула (3.45) без множителя $e^{\varepsilon(t'-t)}$. Полученное решение, однако, будет обратимым во времени, как и исходное уравнение Лиувилля, и с его помощью нельзя получить уравнения для необратимых процессов, не налагая дополнительных граничных условий. Это можно сделать выбором обхода полюсов в комплексной плоскости. Другое отличие формулы (3.45) от выражения Робертсона связано с выбором момента времени t_0, при котором $\rho(t_0, 0) = \rho_q(t_0, 0)$. В технике Робертсона принимается $t_0 = 0$, в то время как в формуле (3.45) $t_0 = -\infty$. Выбор $t_0 = -\infty$ более удобен, поскольку при этом исключаются нефизические переходные эффекты.

Отметим также, что обобщенные кинетические уравнения можно получить усредняя по распределению (3.45) операторные уравнения движения

$$\dot{\mathcal{P}}_n = iL\,\mathcal{P}_n. \tag{3.47}$$

Таким образом, мы получаем уравнения вида

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\langle \mathcal{P}_n \right\rangle^t = -i\,\mathrm{Sp}\;\mathcal{P}_n\,L\rho_q(t,0) - \\ - \int\limits_{-\infty}^{t} dt'\,e^{\varepsilon(t'-t)}\;\mathrm{Sp}\{\,\mathcal{P}_n\,L\,T(t,t')\,(1-\mathcal{P}(t')\,)L\,\rho_q(t',0)\}. \tag{3.48}$$

Другой эквивалентный подход заключается в использовании уравнения движения для $\rho_q(t,0)$. Последнее можно получить, подставив в формулу (3.38) решение (3.45), что дает

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_q(t,0) = -i\mathcal{P}(t)L\rho_q(t,0) - i\mathcal{P}(t)L\delta\rho(t,0) = \\ = -i\mathcal{P}(t)L\rho_q(t,0) - \int\limits_{-\infty}^{t} dt'\,e^{\varepsilon(t'-t)}\,\mathcal{P}(t)L\,T(t,t')\,(1-\mathcal{P}(t')\,)L\,\rho_q(t',0). \tag{3.49}$$

Теперь обобщенные кинетические уравнения получаются, если умножить уравнение (3.49) на операторы $\mathcal{P}_n$ и вычислить шпур. Поскольку

$$\begin{aligned} \operatorname{Sp} \mathcal{P}_n \mathcal{P}(t)\, A = \operatorname{Sp}\ \mathcal{P}_n \sum_m \frac{\delta \rho_q(t,0)}{\delta \left\langle \mathcal{P}_m \right\rangle^t} \operatorname{Sp}(\mathcal{P}_m A) = \\ = \sum_m \frac{\delta \left\langle \mathcal{P}_n \right\rangle^t}{\delta \left\langle \mathcal{P}_m \right\rangle^t} \operatorname{Sp}(\mathcal{P}_m A) = \operatorname{Sp}(\mathcal{P}_n A), \end{aligned}$$

$$\operatorname{Sp} \mathcal{P}_n \frac{\partial \rho_q(t,0)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \operatorname{Sp} \mathcal{P}_n \rho_q(t,0) = \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \mathcal{P}_n \right\rangle^t, \tag{3.50}$$

то при таком подходе снова получаются уравнения (3.48).

В методе Робертсона используются уравнение движения для $\rho_q(t,0)$ и макроскопические уравнения переноса, которые отличаются от уравнений (3.48) и (3.49) отсутствием множителя $e^{\varepsilon(t'-t)}$ и нижним пределом $t_0 = 0$ интегрирования по времени. Можно сказать поэтому, что метод Робертсона в этом случае полностью эквивалентен методу неравновесного статистического оператора, если в методе Робертсона под $\rho(t,0)$ понимается решение уравнения Лиувилля с источником (3.35), обеспечивающим необратимый характер эволюции во времени как самого статистического оператора, так и функций $\left\langle \mathcal{P}_n \right\rangle^t$ и $\mathcal{F}_n(t)$, являющихся решением обобщенных кинетических уравнений, и заменить нижний предел интегрирования по времени $t_0 = 0$ на $t_0 = -\infty$.

Другая, равноценная (3.49), форма уравнения движения для оператора $\rho_q(t,0)$ получается, если в формулу (3.38) подставить решение (3.41)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_q(t,0) = -i\mathcal{P}(t) L \rho(t,0) = \\ = -i\varepsilon \int_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, \mathcal{P}(t)\, L\, e^{it_1 L} \rho_q(t+t_1, 0). \end{aligned} \tag{3.51}$$

Умножая уравнение (3.51) на $\mathcal{P}_n$ и вычисляя шпур, получим уравнение движения для макроскопических переменных $\left\langle \mathcal{P}_n \right\rangle^t$ в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\langle \mathcal{P}_n \right\rangle^t = -i\varepsilon \int_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\ \operatorname{Sp} \mathcal{P}_n L\, e^{it_1 L} \rho_q(t+t_1, 0). \tag{3.52}$$

В методе Робертсона [200] обобщенные кинетические уравнения переноса записываются в форме (3.48), а в методе неравновесного статистического оператора [42] – в эквивалентной форме (3.52).

Различие уравнений (3.48), (3.49) и (3.51), (3.52) обусловлено различием способа записи явного выражения для неравновесного статистического оператора – в форме (3.41) или в форме (3.45). Следует отметить, что технически обобщенные кинетические уравнения (3.48), полученные по методу Робертсона, гораздо сложнее уравнений (3.52), хотя и полностью эквивалентны последним.

По структуре уравнение (3.49) совпадает с основным кинетическим уравнением Цванцига [223 – 225], но с другим определением операторов $\mathcal{P}$. Подобно тому, как уравнение (3.49) может быть записано в более простой эквивалентной форме (3.51), основное кинетическое уравнение Цванцига можно записать в более простой эквивалентной форме, содержащей только обычные операторы эволюции $\exp(itL)$.

Связь метода неравновесного статистического оператора с методом Пелетминского – Яценко

Начнем с рассмотрения эргодических соотношений. В методе неравновесного статистического оператора они имеют вид

$$\begin{aligned} e^{it_1H_0/\hbar}\,\rho(t+t_1,0)\,e^{-it_1H_0/\hbar} &\xrightarrow{(t_1\to-\infty)} e^{it_1H_0/\hbar}\,\rho_q(t+t_1,0)\,e^{-it_1H_0/\hbar},\\ e^{-it_1H_0/\hbar}\,\rho(t-t_1,0)\,e^{it_1H_0/\hbar} &\xrightarrow{(t_1\to+\infty)} e^{-it_1H_0/\hbar}\,\rho_q(t-t_1,0)\,e^{it_1H_0/\hbar}. \end{aligned} \tag{3.53}$$

Эти соотношения очень похожи на соотношения, лежащие в основе метода Пелетминского – Яценко [103]. Последние можно записать как

$$\begin{aligned} e^{it_1H_0/\hbar}\,\rho(t,0)\,e^{-it_1H_0/\hbar} &\xrightarrow{(t_1\to-\infty)} e^{it_1H_0/\hbar}\,\rho_q(t,0)\,e^{-it_1H_0/\hbar},\\ e^{-it_1H_0/\hbar}\,\rho(t,0)\,e^{it_1H_0/\hbar} &\xrightarrow{(t_1\to+\infty)} e^{-it_1H_0/\hbar}\,\rho_q(t,0)\,e^{it_1H_0/\hbar}. \end{aligned} \tag{3.54}$$

Отличие написанных выше эргодических соотношений друг от друга заключается в том, что в (3.53) речь идет об эволюции по фазовой траектории неравновесной системы с гамильтонианом H_0, в то время как в (3.54) эволюция по траектории заменена операцией "размешивания" (по терминологии авторов [103]). При "размешивании" не учитывается изменение временного аргумента макроскопических переменных $\langle\mathcal{P}_n\rangle^t$ и $\mathcal{F}_n(t)$, от которых зависят статистические операторы $\rho(t)$ и $\rho_q(t)$. В общем случае эти операции, очевидно, не равноценны и соотношения

(3.54) нужно заменить соотношениями (3.53). В предельном случае квазистатических процессов, когда $\left\langle\bar{\mathcal{P}}_n\right\rangle^t$ и $\bar{\mathcal{F}}_n(t)$ не зависят от времени, соотношения (3.54) и (3.53) должны приводить к близким результатам. Этот предельный случай соответствует отсутствию эффектов памяти в системе. Заметим, что схема получения неравновесного статистического оператора, очень близкая к схеме Пелетминского – Яценко, развивалась ранее Провоторовым [109] в применении к спиновым системам. В качестве параметров $\mathcal{F}_n(t)$, описывающих неравновесную систему, выбирались обратные температуры слабо взаимодействующих подсистем (спиновая температура зеемановской подсистемы, температура диполь-дипольного резервуара, температура решетки).

Рассмотрим, к каким изменениям в интегральном уравнении для неравновесного статистического оператора приводит замена граничных условий (3.53) на граничные условия (3.54). Как показано выше, интегральное уравнение для неравновесного статистического оператора $\rho(t,0)$ имеет вид

$$\rho(t,0) = \rho_q(t,0) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 H_0/\hbar}\,\{\frac{1}{i\hbar}[\rho(t+t_1,0)\,V] + \\ + \frac{\delta\rho_q(t+t_1)}{\delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^{t+t_1}}\left\langle\dot{\mathcal{P}}_{(V)}\right\rangle^{t+t_1}\}e^{-it_1 H_0/\hbar}. \tag{3.55}$$

Имея в виду сопоставление результатов с работами [103], рассмотрим только системы, для которых уравнения движения для операторов $\mathcal{P}_n$ имеют вид

$$\dot{\mathcal{P}} = \frac{1}{i\hbar}\,[\mathcal{P}, H_0 + V] = \sum_M i a_{nm}\mathcal{P}_m + \dot{\mathcal{P}}_{n(V)}, \tag{3.56}$$

где a – матрица с элементами a_{nm}.

Согласно [45], в результате такой замены мы приходим к интегральному уравнению для неравновесного статистического оператора, которое имеет вид

$$\rho(t,0) = \rho_q(t,0) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 H_0/\hbar}\,\{\frac{1}{i\hbar}[\rho(t,t_1,0)\,V] + \\ + \frac{\delta\rho_q(t+t_1)}{\delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^{t+t_1}}\left\langle\dot{\mathcal{P}}_{(V)}\right\rangle^{t+t_1}\}\, e^{-it_1 H_0/\hbar}. \tag{3.57}$$

Уравнение (3.57) отличается от интегрального уравнения для неравновесного статистического оператора [44] только заменой оператора $\rho(t+t_1,0)$ в первом члене под интегралом на оператор $\rho(t,t_1,0)$. Фактически такая замена означает частичную потерю памяти по медленно меняющимся функциям $\left\langle \bar{\mathcal{P}}_t \right\rangle^t$. Действительно, оператор $\rho(t,t_1,0)$ получается из неравновесного статистического оператора $\rho(t+t_1,0)$, если в явном выражении для последнего положить оператор эволюции $\bar{U}(t+t_1+t_2,t+t_2)=1$. Для стационарных процессов уравнение (3.57) становится точным и совпадает с уравнением (3.55). Однако в случае нестационарных процессов в разложениях интегральных уравнений (3.55) и (3.57) по степеням совпадают только члены нулевого и первого порядков.

Заметим, что уравнение (3.57) не совпадает с уравнением Пелетминского – Яценко [103], поскольку в последнем делается дополнительное предположение, заключающееся в том, что неравновесный статистический оператор $\rho(t,0)$ считается зависящим от функций $\langle \mathcal{P} \rangle^t$, взятых только в момент времени t. Принимая дополнительно это предположение мы приходим к уравнению, которое точно совпадает с уравнением Пелетминского – Яценко.

Другие формулировки метода неравновесного статистического оператора

Начнем с того, что покажем – метод неравновесного статистического оператора [42] можно сформулировать в виде равенства

$$\widetilde{\rho(t,0)} = \widetilde{\rho_q(t,0)}, \tag{3.58}$$

или

$$\varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 H/\hbar}\, \rho(t+t_1,0)\; e^{-it_1 H/\hbar} = \\ = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 H/\hbar}\, \rho_q(t+t_1,0)\; e^{-it_1 H/\hbar}. \tag{3.59}$$

Действительно, интегрируя левую часть уравнения (3.59) по частям, имеем

$$\rho(t,0)-\int\limits_{-\infty}^{0}dt_1\,e^{\varepsilon t_1}\,\frac{d}{dt_1}\,\rho(t+t_1,t_1)=\widetilde{\rho_q(t,0)}. \tag{3.60}$$

Поскольку в методе неравновесного статистического оператора $\rho(t,0)$ удовлетворяет уравнению Лиувилля с источниками

$$\frac{d}{dt_1}\,\rho(t+t_1,t_1)=-\varepsilon(\rho(t+t_1,t_1)-\rho_q(t+t_1,t_1)), \tag{3.61}$$

то интегральный член в формуле (3.60)

$$\varepsilon\int\limits_{-\infty}^{0}dt_1\,e^{\varepsilon t_1}\,(\rho(t+t_1,t_1)-\rho_q(t+t_1,t_1))=\widetilde{\rho(t,0)}-\widetilde{\rho_q(t,0)}=0 \tag{3.62}$$

согласно соотношению (3.58). При этом (3.60) принимает вид неравновесного статистического оператора [42]:

$$\rho(t,0)=\widetilde{\rho_q(t,0)}. \tag{3.63}$$

Следует отметить, что при формулировке метода неравновесного статистического оператора [42] с помощью равенства (3.58) безразлично, является ли $\rho(t,0)$ решением уравнения Лиувилля с источниками (3.61) или решением точного уравнения Лиувилля

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(t,0)+\frac{1}{i\hbar}[\rho(t,0),\,H]=0.$$

В последнем случае

$$\frac{d}{dt_1}\rho(t+t_1,t_1)=0,\quad \rho(t+t_1,t_1)=\rho(t,0),\quad \widetilde{\rho(t,0)}=\rho(t,0).$$

Поэтому интегральный член в формуле (3.60) равен нулю и (3.58) переходит в (3.63).

Формулировки (3.58) и (3.63) тождественны только при $\varepsilon\to 0$. При этом выполняется следующее соотношение:

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\,\mathrm{Sp}\;A\ln\widetilde{\rho_q(t,0)}=\lim_{\varepsilon\to 0}\,\mathrm{Sp}\;A\ln\widetilde{\widetilde{\rho_q(t,0)}}, \tag{3.64}$$

где A – произвольный оператор. Это означает, что при $\varepsilon \to 0$ операция взятия инвариантной части от $\rho_q(t,0)$ представляет собой некоторую операцию проектирования оператора $\rho_q(t,0)$ в подпространство, образованное интегралами уравнения Лиувилля с заданным гамильтонианом H.

Равенство (3.58) с помощью теоремы Абеля можно записать в виде эргодического соотношения:

$$e^{it_1H/\hbar}\,\rho_q(t+t_1,0)\;e^{-it_1H/\hbar}\xrightarrow{(t_1\to-\infty)}e^{it_1H/\hbar}\,\rho(t+t_1,0)\;e^{-it_1H/\hbar} \tag{3.65}$$

или

$$e^{-it_1H/\hbar}\,\rho_q(t-t_1,0)\;e^{it_1H/\hbar}\xrightarrow{(t_1\to+\infty)}e^{-it_1H/\hbar}\,\rho(t-t_1,0)\;e^{it_1H/\hbar}, \tag{3.66}$$

где $\rho(t,0)$ есть решение уравнения Лиувилля, точного или с источниками.

Соотношения (3.65) и (3.66) выражают тот факт, что в результате эволюции неравновесной системы с гамильтонианом H некоторое исходное распределение $\rho_q(t,0)$ переходит в инвариантное распределение $\rho(t,0)$, являющееся интегралом уравнения Лиувилля. Для макроскопических систем соотношения (3.65), (3.66) должны выполняться для любых начальных распределений $\rho_q(t,0)$. Поэтому можно, в частности, выбрать оператор $\rho_q(t,0)$ в виде произвольного квазиравновесного распределения, зависящего от набора функций $\mathcal{F}_n(t)$ или $\langle\mathcal{P}_n\rangle^t$. Тогда $\rho(t,0)$ будет зависеть от тех же функций $\mathcal{F}_n(t)$ или $\langle\mathcal{P}_n\rangle^t$. Совершенно аналогично можно показать, что метод неравновесного статистического оператора [38, 40] также может быть сформулирован в форме, аналогичной (3.58).

Допустим, что гамильтониан системы имеет вид

$$H = H_0 + V, \tag{3.67}$$

где H_0 будем интерпретировать как гамильтониан основного состояния, а V как некоторое возмущение. Пусть $\rho(t,0)$ есть неравновесный статистический оператор, удовлетворяющий уравнению Лиувилля с гамильтонианом H. Если начиная с некоторого момента времени t эволюция системы во времени будет определяться гамильтонианом H_0, то по прошествии времени t_1, статистический оператор примет вид

$$e^{it_1H_0/\hbar}\,\rho(t+t_1,0)\;e^{-it_1H_0/\hbar}. \tag{3.68}$$

Если бы $\rho(t,0)$ удовлетворял уравнению Лиувилля не с H, а с H_0, то величина (3.68) не зависела бы от t_1.

При больших t_1 (положительных или отрицательных) следует ожидать, что распределение (3.68) будет приближаться к интегралу уравнения Лиувилля, соответствующему гамильтониану H_0. Другими словами, при ($t_1 \to \pm\infty$) выражение (3.68) должно быть инвариантным по отношению к эволюции системы с гамильтонианом H_0 (выбор $t_1 \to -\infty$ соответствует, как обычно, запаздывающим, а $t_1 \to +\infty$ – опережающим решениям уравнения Лиувилля).

Пусть нас интересует $\rho(t,0)$, зависящий от определенного набора функций $\mathcal{F}_n(t)$ или $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$. Нетрудно построить распределение $\rho^0(t,0)$, зависящее от того же набора функций и инвариантное по отношению к эволюции с гамильтонианом H_0. Действительно, распределение

$$\rho^0(t,0) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 H_0/\hbar}\, \rho_q(t+t_1,0)\; e^{-it_1 H_0/\hbar} \tag{3.69}$$

удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial \rho^0(t,0)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\,[\rho^0(t,0),\, H_0\,] = -\varepsilon(\rho^0(t,0) - \rho_q(t,0)\,) \tag{3.70}$$

и при $\varepsilon \to +0$ является интегралом уравнения Лиувилля с гамильтонианом H_0 (выбор знака ε фиксирует запаздывающее решение). Применяя теорему Абеля, получим из (3.70) и (3.69) эргодические соотношения

$$e^{it_1 H_0/\hbar}\, \rho(t+t_1,0)\; e^{-it_1 H_0/\hbar} \xrightarrow{(t_1\to-\infty)} e^{it_1 H_0/\hbar}\, \rho_q(t+t_1,0)\; e^{-it_1 H_0/\hbar} \tag{3.71}$$

или

$$e^{-it_1 H_0/\hbar}\, \rho_q(t-t_1,0)\; e^{it_1 H_0/\hbar} \xrightarrow{(t_1\to+\infty)} e^{-it_1 H_0/\hbar}\, \rho_q(t-t_1,0)\; e^{it_1 H_0/\hbar}. \tag{3.72}$$

Снова применяя теорему Абеля, получаем из (3.71)

$$\varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 H_0/\hbar}\, \rho(t+t_1,0)\; e^{-it_1 H_0/\hbar} =$$

$$= \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 H_0/\hbar}\, \rho_q(t+t_1,0)\; e^{-it_1 H_0/\hbar}. \tag{3.73}$$

Учитывая, что $\rho(t,0)$ удовлетворяет уравнению Лиувилля с гамильтонианом H, из (3.73) получаем интегральное уравнение для $\rho(t,0)$, которое полностью совпадает с интегральным уравнением для неравновесного статистического оператора, найденного в [42], исходя из определения неравновесного оператора в виде $\rho(t,0) = \tilde{\rho}(t,0)$ [44]. Заметим, что в выражении (3.73) слева стоит инвариантная часть оператора по отношению к эволюции с гамильтонианом H_0, а справа – такая же инвариантная часть от квазиравновесного распределения $\rho_q(t,0)$. Таким образом, отличие формулировки (3.73) от (3.58) заключается лишь в том, что в (3.73) приравниваются проекции операторов $\rho(t,0)$ и $\rho_q(t,0)$ в подпространство интегралов движения с гамильтонианом H_0, в то время как в (3.58) приравниваются проекции тех же операторов в подпространство интегралов движения с полным гамильтонианом H.

Интегрируя левую часть (3.73) по частям, получаем

$$\rho(t,0) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 H_0/\hbar} \{ \frac{\partial \rho(t+t_1,0)}{\partial t} + \\ + \frac{1}{i\hbar} [\rho(t+t_1,0),\, H_0] \}\, e^{-it_1 H_0/\hbar} = \rho^0(t,0). \tag{3.74}$$

Если $\rho(t,0)$ есть решение точного уравнения Лиувилля, то интегральный член в левой части (3.74) равен

$$\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 H_0/\hbar} \frac{1}{i\hbar} [\rho(t+t_1,0),\, V\,]\, e^{-it_1 H_0/\hbar}. \tag{3.75}$$

Если же $\rho(t,0)$ удовлетворяет уравнению Лиувилля с источниками, то интегральный член имеет вид

$$\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 H_0/\hbar} \{ \frac{1}{i\hbar} [\rho(t+t_1,0),\, V] + \varepsilon[\rho(t+t_1,) - \\ - \rho_q(t+t_1,0)]\}\, e^{-it_1 H_0/\hbar}. \tag{3.76}$$

Согласно соотношению (3.73) интеграл от членов в квадратной скобке в выражении (3.76) обращается в нуль и (3.76) переходит в выражение (3.75). Таким образом, уравнение (3.73), как и (3.58), нечувствительно к замене точного решения уравнения Лиувилля с полным гамильтонианом H на инвариантную часть от $\rho_q(t,0)$ (3.63). Теперь уравнение (3.74) принимает вид

$$\rho(t,0) = \rho^0(t,0) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 H_0/\hbar}\, \frac{1}{i\hbar}\, [\rho(t+t_1,0),\, V\,]\, e^{-it_1 H_0/\hbar}, \quad (3.77)$$

или

$$\rho(t,0) = \rho_q(t,0) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 H_0/\hbar}\, \{\frac{\partial \rho_q(t+t_1,0)}{\partial t} +$$
$$+\frac{1}{i\hbar}\, [\rho_q(t+t_1,0),\, H_0\,] + \frac{1}{i\hbar}\, [\rho(t+t_1,0),\, V\,]\}\, e^{-it_1 H_0/\hbar}. \quad (3.78)$$

Интегральное уравнение (3.77) точно совпадает с интегральным уравнением для неравновесного статистического оператора [44]. Это доказывает полную эквивалентность определений неравновесного статистического оператора с помощью соотношений (3.73), (3.63) и (3.58). Заметим, что при выводе уравнения (3.77) разбиение гамильтониана H на H_0 и V сделано совершенно произвольно. Вывод этого уравнения остается неизменным, если, например, поменять местами операторы H_0 и V.

Рассмотрим уравнение (3.77) в частном случае, когда уравнения движения для операторов $\mathcal{P}_n$ имеют вид

$$\begin{aligned}\dot{\mathcal{P}}_n = \frac{1}{i\hbar}[\mathcal{P}_n,\, H_0 + V] \;&=\; \sum_m i\, a_{nm} \mathcal{P}_m = \dot{\mathcal{P}}_{n(V)},\\ \dot{\mathcal{P}}_{n(V)} \;&=\; \frac{1}{i\hbar}[\mathcal{P}_n,\, V].\end{aligned} \quad (3.79)$$

Переходя к векторным величинам

$$\mathcal{P},\, \langle \mathcal{P} \rangle^{\mathbf{t}},\, \mathcal{F}(\mathbf{t})$$

с компонентами $\mathcal{P}_n$, $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$, $\mathcal{F}_n(t)$, имеем

$$\dot{\mathcal{P}} = ia\mathcal{P} + \dot{\mathcal{P}}_{(V)}, \quad (3.80)$$

где a– матрица с элементами a_{nm}. Найдем теперь уравнения движения для макроскопических переменных $\langle \mathcal{P} \rangle^t$ и $\mathcal{F}(t)$. Имеем

$$\frac{\partial \mathcal{F}(t)}{\partial t} = \frac{\delta \mathcal{F}(t)}{\delta \langle \mathcal{P} \rangle^t} \left\langle \dot{\mathcal{P}} \right\rangle^t = \frac{\delta \mathcal{F}(t)}{\delta \langle \mathcal{P} \rangle^t}\, \{ia \langle \mathcal{P} \rangle^t + \left\langle \dot{\mathcal{P}}_{(V)} \right\rangle^t\}. \quad (3.81)$$

Далее,

$$\frac{1}{i\hbar}\left\langle [\mathcal{F}(t)\mathcal{P},\ H_0]\right\rangle_q^t = i\mathcal{F}(t)a\left\langle \mathcal{P}\right\rangle^t \equiv 0, \tag{3.82}$$

так как $\langle\mathcal{P}\rangle_q^t = \langle\mathcal{P}\rangle^t$ и $\mathcal{F}(t)\mathcal{P}$ коммутирует с ρ_q:

$$\frac{\delta\mathcal{F}(t)}{\delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^t}a\left\langle\dot{\mathcal{P}}\right\rangle^t = -\mathcal{F}(t)a. \tag{3.83}$$

Таким образом, искомые уравнения записываются в следующем виде

$$\begin{aligned}\frac{\partial\mathcal{F}(t)}{\partial t} &= -ia\mathcal{F}(t) + \frac{\delta\mathcal{F}(t)}{\delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^t}\left\langle\dot{\mathcal{P}}_{(V)}\right\rangle^t,\\ \frac{\partial\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^t}{\partial t} &= ia\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^t + \left\langle\dot{\mathcal{P}}_{(V)}\right\rangle^t.\end{aligned} \tag{3.84}$$

Уравнения (3.84) описывают "прецессию" величин $\mathcal{F}$ и $\langle\mathcal{P}\rangle^t$ с постоянными частотами a_{nm} и противоположными фазами (или свободную эволюцию) и релаксацию за счет взаимодействия V.

Введем представление взаимодействия для операторов $\mathcal{P}$

$$\bar{\mathcal{P}}_t = e^{-itH_0/\hbar}\,\mathcal{P}\,e^{itH_0/\hbar} = e^{-iat}\mathcal{P}, \quad \mathcal{P} = e^{iat}\,\bar{\mathcal{P}}_t. \tag{3.85}$$

Тогда $\left\langle\bar{\mathcal{P}}_t\right\rangle^t = e^{-iat}\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^t$. Определим также функции $\bar{\mathcal{F}}(t)$ с помощью соотношений

$$\mathcal{F}(t) = e^{-iat}\bar{\mathcal{F}}(t), \quad \bar{\mathcal{F}}(t) = e^{iat}\mathcal{F}(t). \tag{3.86}$$

Согласно (3.84), функции $\left\langle\bar{\mathcal{P}}_t\right\rangle^t$ и $\bar{\mathcal{F}}(t)$ удовлетворяют уравнениям

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\left\langle\bar{\mathcal{P}}_t\right\rangle^t &= e^{-iat}\left\langle\dot{\mathcal{P}}_{(V)}\right\rangle^t = \mathrm{Sp}\,\frac{1}{i\hbar}[\bar{\mathcal{P}}_t, V]\rho(t,0),\\ \frac{\partial\bar{\mathcal{F}}(t)}{\partial t} &= \frac{\delta\mathcal{F}(t)}{\delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^t}\left\langle\dot{\mathcal{P}}_{(V)}\right\rangle^t e^{iat} = \frac{\delta\bar{\mathcal{F}}(t)}{\delta\left\langle\bar{\mathcal{P}}_t\right\rangle^t}\,\mathrm{Sp}\,\frac{1}{i\hbar}[\bar{\mathcal{P}}_t, V]\rho(t,0).\end{aligned} \tag{3.87}$$

При малом V $\bar{\mathcal{F}}(t)$ и $\left\langle\bar{\mathcal{P}}_t\right\rangle^t$ – медленно меняющиеся функции времени. Отметим, что термодинамические потенциалы $\Phi(t)$ и $S(t)$ выражаются только через функции $\left\langle\bar{\mathcal{P}}_t\right\rangle^t$ и $\bar{\mathcal{F}}(t)$:

$$\begin{aligned}\Phi(t) &= \ln\mathrm{Sp}\;exp\{-\mathcal{F}(t)\mathcal{P}\} = \ln\mathrm{Sp}\,\exp\{-\bar{\mathcal{F}}(t)\,\mathcal{P}\} \equiv \bar{\Phi}(t),\\ S(t) &= \Phi(t) + \mathcal{F}(t)\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^t = \bar{\Phi}(t) + \bar{\mathcal{F}}(t)\left\langle\bar{\mathcal{P}}_t\right\rangle^t \equiv \bar{S}(t).\end{aligned} \tag{3.88}$$

Поэтому

$$\left\langle\bar{\mathcal{P}}_t\right\rangle^t = -\frac{\delta\bar{\Phi}(t)}{\delta\bar{\mathcal{F}}(t)}, \qquad \bar{\mathcal{F}}(t) = \frac{\delta\bar{S}(t)}{\delta\left\langle\bar{\mathcal{P}}_t\right\rangle^t}. \tag{3.89}$$

Квазиравновесный статистический оператор принимает вид

$$\rho_q(t,0) = \exp\{-\Phi(t) - \mathcal{F}(t)\mathcal{P}\} = \exp\{-\bar{\Phi}(t) - \bar{\mathcal{F}}(t)\bar{\mathcal{P}}_(t)\} = \\ = \rho_q\{\mathcal{F}(t),0\} = \rho_q\{\langle\mathcal{P}\rangle^t, 0\} = \rho_q\{\bar{\mathcal{F}}(t)\, e^{-iat}, 0\} = \rho_q\{e^{iat}\left\langle\bar{\mathcal{P}}\right\rangle^t\}. \tag{3.90}$$

Теперь нетрудно записать неравновесный статистический оператор как функционал только медленно меняющихся функций $\bar{\mathcal{F}}(t)$ или $\langle\mathcal{P}_t\rangle^t$:

$$\rho(t,0) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{-it_1 L}\, \rho_q\{e^{ia(t+t_1)}\left\langle\bar{\mathcal{P}}_{t+t_1}\right\rangle^{t+t_1}\}. \tag{3.91}$$

В рассматриваемом случае эргодическое условие (3.71) принимает вид

$$e^{it_1 H_0/\hbar}\rho(t+t_1,0)\; e^{-it_1H_0/\hbar} \xrightarrow{(t_1\to-\infty)} \rho_q\{e^{iat}\left\langle\bar{\mathcal{P}}_{t+t_1}\right\rangle^{t+t_1}, 0\}, \tag{3.92}$$

а интегральное уравнение (3.77) записывается в форме [44]

$$\rho(t,0) = \rho_q(t,0) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L_0}\, \{\frac{1}{i\hbar}\,[\rho(t+t_1,0),\, V\,] + \\ + \frac{\delta\rho_q(t+t_1,0)}{\delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^{t+t_1}}\left\langle\dot{\mathcal{P}}_{(V)}\right\rangle^{t+t_1}\}. \tag{3.93}$$

Введем операторы эволюции для функций от медленно меняющихся переменных:

$$f\{\left\langle\bar{\mathcal{P}}_{t+t_1}\right\rangle^{t+t_1}\} = \bar{U}(t+t_1,t) f\{\left\langle\bar{\mathcal{P}}_t\right\rangle^t\}\,\bar{U}^+(t+t_1,t), \tag{3.94}$$

где

$$\bar{U}^+(t+t_1,t) = \exp\left(t_1\frac{\partial}{\partial t}\right) = T\,\exp\{\int\limits_{t}^{t+t_1} d\tau \left(\frac{\partial}{\partial\tau}\left\langle\bar{\mathcal{P}}_\tau\right\rangle^\tau\right)\frac{\partial}{\partial\left\langle\bar{\mathcal{P}}_\tau\right\rangle^\tau}\} = \\ = T\,\exp\{-\frac{i}{\hbar}\int\limits_{t}^{t+t_1} d\tau\,\left\langle\,[\mathcal{P},V]\right\rangle^\tau\frac{\partial}{\partial\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^\tau}\}. \tag{3.95}$$

Тогда уравнение (3.93) принимает вид

$$\rho(t,0) = \rho_q\{\langle \mathcal{P}\rangle^t, 0\} - \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L_0}\, \{\frac{1}{i\hbar}\,[\rho(t+t_1,0),\, V\,]+$$

$$+\,\bar{U}(t+t_1,t)\frac{\delta\rho_q\{e^{iat_1}\langle \mathcal{P}\rangle^t, 0\}}{\delta\, e^{iat_1}\langle \mathcal{P}\rangle^t}\bar{U}^+(t+t_1,t)\,\mathrm{Sp}\,\dot{\mathcal{P}}_{(V)}\rho(t+t_1,0)\}. \quad (3.96)$$

Решение этого уравнения есть неравновесный статистический оператор вида

$$\rho(t,0) \;=\; \varepsilon\int\limits_{-\infty}^{0} dt_2\, e^{\varepsilon t_2}\, e^{it_2 L_0}\, \bar{U}(t\,+\,t_2,t)\,\rho_q\{e^{iat_2}\langle \mathcal{P}\rangle^t, 0\}\,\bar{U}^+(t\,+\,t_2,t). \quad (3.97)$$

Для стационарных процессов $\langle \bar{\mathcal{P}}_t\rangle^t = \mathrm{const}$, $\bar{U}(t,t_1) = 1$, и уравнение (3.96) сводится к уравнению

$$\rho(t,0) = \rho_q(t,0) - \varepsilon\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L_0}\,\rho_q\, e^{ia(t+t_2)}\frac{1}{i\hbar}[\rho(t+t_1),0),V], \quad (3.98)$$

решение которого имеет вид

$$\rho(t,0) = \varepsilon\int\limits_{-\infty}^{0} dt_2\, e^{\varepsilon t_2}\, e^{-it_2 H/\hbar}\,\rho_q\{e^{ia(t+t_2)}\langle \bar{\mathcal{P}}\rangle, 0\}\, e^{-it_2 H/\hbar}. \quad (3.99)$$

В случае нестационарных процессов операторы $\bar{U}(t_1,t_2)$ содержат все эффекты запаздывания и памяти по медленно меняющимся переменным $\langle \bar{\mathcal{P}}_t\rangle^t$.

Глава 4

Макроскопические уравнения и производство энтропии

4.1. Уравнения движения для макроскопических переменных

В предыдущем разделе мы построили неравновесный статистический оператор в виде функционала от некоторого набора макроскопических переменных $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$ или термодинамически сопряженных с ними функций $\mathcal{F}_n(t)$. Зависимость этих переменных от времени определяется системой уравнений

$$\mathrm{Sp}\, \mathcal{P}_n \rho_q(t) = \mathrm{Sp}\ \mathcal{P}_n\, \rho(t), \tag{4.1}$$

число которых равно числу искомых функций. При подстановке в эти уравнения неравновесного и квазиравновесного статистических операторов

$$\rho(t) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\, \exp\{-\Phi(t+t_1) - \sum_n \mathcal{P}_n\, \mathcal{F}_n(t+t_1)\}, \quad \varepsilon \to +0,$$

$$\rho_q(t) = \exp\{-\Phi(t) - \sum_n \mathcal{P}_n\, \mathcal{F}_n(t)\}, \quad \Phi(t) \equiv \Phi(\mathcal{F}(t))$$

мы получаем замкнутый набор макроскопических уравнений для интенсивных переменных $\mathcal{F}_n(t)$. Переход к переменным $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$ достигается использованием термодинамических равенств

$$\mathcal{F}_n(t) = \frac{\delta S(\langle \mathcal{P} \rangle^t)}{\delta \langle \mathcal{P}_n \rangle^t}, \quad \langle \mathcal{P}_n \rangle^t = -\frac{\delta \Phi(\mathcal{F}(t))}{\delta \mathcal{F}_n(t)}\,. \tag{4.2}$$

Уравнения (4.1) удобнее записать в дифференциальной форме, что можно сделать различными способами. Например, усредняя по неравновесному статистическому оператору (2.19) операторные уравнения движения

$$\frac{d\mathcal{P}_n}{dt} = \dot{\mathcal{P}}_n = \frac{1}{i\hbar}[\mathcal{P}_n,\, H\,] \equiv iL\mathcal{P}_n, \tag{4.3}$$

с учетом соотношений (4.1), и уравнения движения $\rho(t)$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\rho(t) = -\varepsilon(\rho(t) - \rho_q(t)\,) \qquad \varepsilon \to +0,$$

получаем

$$\mathrm{Sp}\,\mathcal{P}_n \frac{\partial}{\partial t}\rho(t) = \mathrm{Sp}\,\dot{\mathcal{P}}_n\rho(t) - \varepsilon\{\mathrm{Sp}\,\mathcal{P}_n\rho(t) - \mathrm{Sp}\,\mathcal{P}_n\rho_q(t)\} = \mathrm{Sp}\;\dot{\mathcal{P}}_n\,\rho(t) \tag{4.4}$$

или

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle \mathcal{P}_n \rangle^t = \left\langle \dot{\mathcal{P}}_n \right\rangle^t = \langle iL\mathcal{P}_n \rangle^t\,. \tag{4.5}$$

Таким образом, неравновесный статистический оператор (2.19) в уравнениях (4.5) ведет себя как при решении точного уравнения Лиувилля, поскольку среднее значение производной по времени от оператора $\mathcal{P}_n$ равны производной по времени от среднего значения того же оператора. В то же время, как показано в предыдущем разделе, неравновесный статистический оператор $\rho(t)$ явным образом необратим во времени. Поэтому уравнения (4.4), (4.5) также необратимы; эта необратимость сохраняется и в пределе $\varepsilon \to +0$, поскольку их правые части содержат квазисредние $\lim_{\varepsilon\to+0}\mathrm{Sp}\,\dot{\mathcal{P}}_n\rho(t)$, способ вычисления которых снимает вырождение обычных средних по решению задачи Коши

$$\mathrm{Sp}\;\mathcal{P}_n\, e^{-i(t-t_0)L}\rho(t_0)$$

относительно инверсии времени.

В переменных $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$ левая часть уравнений (4.5) есть $\partial/\partial t(\langle \mathcal{P}_n \rangle^t)$. Используя термодинамические равенства (4.2), мы можем записать левую часть уравнений (4.5) через временные производные от термодинамических сил $\mathcal{F}_n(t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\mathcal{P}_n\rangle^t=\sum_m\frac{\delta\langle\mathcal{P}_n\rangle^t}{\delta\mathcal{F}_m(t)}\dot{\mathcal{F}}_m(t)=-\sum_m\frac{\delta^2\Phi(t)}{\delta\mathcal{F}_n(t)\delta\mathcal{F}_m(t)}\dot{\mathcal{F}}_m(t)=$$
$$=-\sum_m(\mathcal{P}_n,\,\mathcal{P}_m)^t\dot{\mathcal{F}}_m(t),\quad(4.6)$$

где $(\mathcal{P}_n,\,\mathcal{P}_m)^t$ – корреляционные функции (1.214):

$$(\mathcal{P}_n,\mathcal{P}_m)^t=\int_0^1 d\tau\,\left\langle\mathcal{P}_n(\,e^{-\tau S(\mathcal{P}_k,t)}\mathcal{P}_m e^{\tau S(\mathcal{P}_k,t)}-\langle\mathcal{P}_m\rangle^t)\right\rangle_q^t.$$

Тогда уравнения (4.5) можно записать в двух эквивалентных формах [42, 44, 38]:

$$-\sum_m\frac{\delta^2\Phi(t)}{\delta\mathcal{F}_n(t)\delta\mathcal{F}_m(t)}\dot{\mathcal{F}}_m(t)=\left\langle\dot{\mathcal{P}}_n\right\rangle^t,\quad(4.7)$$

$$\dot{\mathcal{F}}_n(t)=-\sum_m\frac{\delta^2\,\mathcal{S}(t)}{\delta\langle\mathcal{P}_n\rangle^t\,\delta\langle\mathcal{P}_m\rangle^t}\,\left\langle\dot{\mathcal{P}}_m\right\rangle^t.\quad(4.8)$$

Эквивалентность этих уравнений вытекает из соотношений ортогональности (1.180), полученных в первой главе:

$$\sum_m\frac{\delta^2\,\Phi(t)}{\delta\mathcal{F}_n(t)\delta\mathcal{F}_m(t)}\,\frac{\delta^2\mathcal{S}(t)}{\delta\langle\mathcal{P}_m\rangle^t\,\delta\langle\mathcal{P}_{n'}\rangle^t}\;=\;-\delta_{nn'}.$$

Правые части уравнений (4.7), (4.8) представляют собой нелинейные функционалы от переменных $\mathcal{F}_n(t)$ или $\langle\mathcal{P}_n\rangle^t$. Нелинейные интегродифференциальные уравнения (4.7) или (4.8) образуют полную систему; их число равно числу неизвестных функций $\langle\mathcal{P}_n\rangle^t$ или $\mathcal{F}_n(t)$. Напомним, что суммирование в уравнениях (4.7), (4.8) означает суммирование по дискретным и интегрирование по непрерывным индексам, входящим в совокупность индексов n.

Раскроем теперь величины $\left\langle\dot{\mathcal{P}}_n\right\rangle^t$, имеющие, как будет показано ниже, смысл потоков (в соответствии с терминологией неравновесной термодинамики). Воспользуемся формулой (2.37) для неравновесного статистического оператора, которую перепишем в виде

$$\rho(t)=\rho_q(t)+\int\limits_{-\infty}^{0}dt_1e^{\varepsilon t_1}\int\limits_0^1 d\tau e^{it_1L}e^{-\tau S(t+t_1)}\,\dot{S}(t+t_1)\,e^{(\tau-1)S(t+t_1)},\quad (4.9)$$

где оператор производства энтропии

$$\dot{S}(t)=\left(\frac{\partial}{\partial t}+iL\right)S(t)=\dot{\Phi}(t)+\sum_n\{\dot{\mathcal{P}}_n\mathcal{F}_n(t)+\mathcal{P}_n\dot{\mathcal{F}}_n(t)\}=$$
$$=\sum_n\{\dot{\mathcal{P}}_n\mathcal{F}_n(t)+(\mathcal{P}_n-\langle\mathcal{P}_n\rangle^t)\dot{\mathcal{F}}_n(t)\}=$$
$$=\sum_n\{(\dot{\mathcal{P}}_n-\left\langle\dot{\mathcal{P}}_n\right\rangle_q^t)\mathcal{F}_n(t)+(\mathcal{P}_n-\langle\mathcal{P}_n\rangle_q^t)\dot{\mathcal{F}}(t)\}\equiv\Delta_t\sum_n\{\dot{\mathcal{P}}_n\mathcal{F}_n(t)+\mathcal{P}_n\dot{\mathcal{F}}(t)\}.\quad (4.10)$$

$$\Delta_t\,A=A\,-\,\langle A\rangle_q^t\,,$$

A – произвольный оператор. При выводе формулы (4.10) мы воспользовались соотношениями

$$\dot{\Phi}(t)=-\sum_n\,\langle\mathcal{P}_n\rangle^t\,\dot{\mathcal{F}}_n(t);\qquad \sum_n\,\left\langle\dot{\mathcal{P}}_n\right\rangle_q^t\mathcal{F}_n(t)=\langle iLS(t)\rangle_q^t=0\,.$$

Усредняя по распределению (4.9) оператор $\dot{\mathcal{P}}_n$, получаем уравнения (4.7) в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\mathcal{P}_n\rangle^t=-\sum_m(\mathcal{P}_n,\,\mathcal{P}_m)^t\dot{\mathcal{F}}_m(t)\;=$$
$$=\left\langle\dot{\mathcal{P}}_n\right\rangle_q^t+\int\limits_{-\infty}^{0}dt_1\,e^{\varepsilon t_1}\int\limits_0^1 d\tau\sum_m\mathrm{Sp}\{\dot{\mathcal{P}}_ne^{it_1L}e^{-\tau S(t+t_1)}\,[\dot{\mathcal{P}}_m\mathcal{F}_m(t+t_1)+$$
$$+\sum_k(\mathcal{P}_m-\langle\mathcal{P}_m\rangle^{t+t_1})\frac{\delta^2\mathcal{S}}{\delta\,\langle\mathcal{P}_m\rangle^{t+t_1}\,\delta\,\langle\mathcal{P}_k\rangle^{t+t_1}}\left\langle\dot{\mathcal{P}}_k\right\rangle^{t+t_1}]\,e^{(\tau-1)S(t+t_1)}\}.\quad (4.11)$$

Здесь мы использовали соотношение

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{F}_m(t)=\frac{\partial}{\partial t}\frac{\delta\mathcal{S}(t)}{\delta\,\langle\mathcal{P}_m\rangle^t}=\sum_k\frac{\delta^2\mathcal{S}(t)}{\delta\,\langle\mathcal{P}_m\rangle^t\,\delta\,\langle\mathcal{P}_k\rangle^t}\frac{\partial}{\partial t}\langle\mathcal{P}_k\rangle^t=$$
$$=\sum_k\frac{\delta^2\mathcal{S}(t)}{\delta\,\langle\mathcal{P}_m\rangle^t\,\delta\,\langle\mathcal{P}_k\rangle^t}\left\langle\dot{\mathcal{P}}_k\right\rangle^t.\quad (4.12)$$

Правая часть уравнения (4.11) может быть представлена в различных эквивалентных формах, например

$$\left\langle \dot{\mathcal{P}}_n \right\rangle^t = \left\langle \dot{\mathcal{P}}_n \right\rangle_q^t + \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \int\limits_0^1 d\tau \sum_m \mathrm{Sp}\ \dot{\mathcal{P}}_n\, e^{it_1 L}\, e^{-\tau S(t+t_1)} \times$$
$$\times\, \Delta_{t+t_1}\{\dot{\mathcal{P}}_m \mathcal{F}_m(t+t_1) + \mathcal{P}_m \dot{\mathcal{F}}_m(t+t_1)\} e^{(\tau-1)S(t+t_1)},$$

или, при введении корреляционных функций (1.214)

$$(A,\, B)^t = \int\limits_0^1 d\tau \left\langle\, A,\, e^{-\tau S(t)} \Delta_t B\, e^{\tau S(t)} \,\right\rangle_q^t \tag{4.13}$$

в виде

$$\left\langle \dot{\mathcal{P}}_n \right\rangle^t = -\sum_m (\mathcal{P}_n,\, \dot{\mathcal{P}}_m)^t \mathcal{F}_m(t) + \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \sum_m \{(\dot{\mathcal{P}}_n(-t_1),\, \dot{\mathcal{P}}_m)^{t+t_1} \times$$
$$\times\, \mathcal{F}_m(t+t_1) + +(\dot{\mathcal{P}}_n(-t_1),\, \mathcal{P}_m)^{t+t_1} \dot{\mathcal{F}}_m(t+t_1)\} = -\sum_m (\mathcal{P}_n,\, \dot{\mathcal{P}}_m)^t \mathcal{F}_m(t) +$$
$$+ \int\limits_{-\infty}^{t} dt'\, e^{\varepsilon(t'-t)} \sum_m \{(\dot{\mathcal{P}}_n(t-t'),\, \dot{\mathcal{P}}_m)^{t'} \mathcal{F}_m(t') + (\dot{\mathcal{P}}_n(t-t'),\, \mathcal{P}_m)^{t'} \dot{\mathcal{F}}_m(t')\}. \tag{4.14}$$

Первый член в правой части формулы (4.14) получен с помощью следующих преобразований:

$$\left\langle \dot{\mathcal{P}}_n \right\rangle_q^t = \langle iL\mathcal{P}_n \rangle_q^t = \mathrm{Sp}\ \rho_q(t) iL\mathcal{P}_n = -\,\mathrm{Sp}\ \mathcal{P}_n (iL\rho_q(t)) =$$
$$= \mathrm{Sp}\ \mathcal{P}_n \int\limits_0^1 d\tau \rho_q^\tau(t) \{iLS(t)\}\, \rho_q^{(1-\tau)} =$$
$$= \int\limits_0^1 d\tau\ \mathrm{Sp}\{\mathcal{P}_n \sum_m\ e^{-\tau S(t)} \dot{\mathcal{P}}_m \mathcal{F}_m(t)\, e^{(\tau-1)S(t)}\} =$$
$$= \sum_m (\mathcal{P}_n,\, \dot{\mathcal{P}}_m)^t \mathcal{F}_m(t), \tag{4.15}$$

поскольку

$$\mathrm{Sp}\ A\,\dot{B} = -\,\mathrm{Sp}\ \dot{A}\,B$$

и

$$iL\rho_q(t) = iL\,e^{-S(t)} = -\int\limits_0^1 d\tau e^{-\tau S(t)}\{iLS(t)\}\,e^{(\tau-1)S(t)}.$$

Наконец, учитывая формулу (4.12) и то обстоятельство, что

$$\frac{\delta^2 \mathcal{S}(t)}{\delta \left\langle \mathcal{P}_m \right\rangle^t \delta \left\langle \mathcal{P}_n \right\rangle^t} = -[(\mathcal{P},\, \mathcal{P})^t]^{-1}_{nm},$$

где матрица $[(\mathcal{P},\, \mathcal{P})^t]^{-1}_{nm}$ обратная матрице $(\mathcal{P}_n,\, \mathcal{P}_m)^t$, получаем макроскопическое уравнение (4.7) в форме

$$\begin{gathered} -\sum_m (\mathcal{P}_n,\, \mathcal{P}_m)^t \dot{\mathcal{F}}_m(t) = (\mathcal{P}_n,\, \dot{\mathcal{P}}_m)^t \mathcal{F}_m(t) + \int\limits_{-\infty}^0 dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \sum_m \{(\dot{\mathcal{P}}_n(-t_1), \times \\ \times\ \dot{\mathcal{P}}_m)^{t+t_1} \mathcal{F}_m(t+t_1) + \sum_k (\dot{\mathcal{P}}_n(-t_1),\, \mathcal{P}_m)^{t+t_1} \,[(\mathcal{P}, \mathcal{P})^{t+t}]^{-1}_{mk} \left\langle \dot{\mathcal{P}}_k \right\rangle^{t+t_1} \}\,. \end{gathered} \tag{4.16}$$

Аналогично можно раскрыть уравнение (4.8), если умножить (4.7) слева на матрицу

$$\frac{\delta^2 \mathcal{S}(t)}{\delta \left\langle \mathcal{P}_n \right\rangle^t \delta \left\langle \mathcal{P}_k \right\rangle^t}.$$

Интегральные уравнения и теория возмущений

Для практического использования и решения задач по схеме, изложенной в предыдущем разделе, необходимо прибегать к разложению средних по тому или иному малому параметру, например по параметру близости к статистическому равновесию или параметру малости взаимодействия в системе. Ниже рассмотрим случай системы со слабым взаимодействием, гамильтониан которой можно записать в виде

$$H = H_0 + V, \tag{4.17}$$

где H_0 будем интерпретировать как гамильтониан невзаимодействующих подсистем, а V – как малое взаимодействие между ними. В этом случае явные выражения для неравновесного статистического оператора (2.19) можно разложить в ряд по V до членов нужного порядка. При непосредственном разложении этих выражений возникают трудности, обусловленные быстрым усложнением структуры членов разложения с возрастанием их порядка, поэтому удобно перейти от явных выражений (2.19) к эквивалентным им интегральным уравнениям. Решение этих уравнений итерациями дает, по-видимому, наиболее удобную форму теории возмущений для неравновесного статистического оператора. Аналогичная ситуация имеет место в квантовой теории рассеяния. Явное выражение для волновой функции рассеяния в схеме Гелл-Манна–Голдбергера [149], в которое входит эволюция с полным гамильтонианом, удобно заменить интегральным уравнением Липпмана–Швингера [184], [149], в которое входит эволюция с невозмущенным гамильтонианом H. Уравнения (2.19) в нашей схеме соответствуют уравнениям Гелл-Манна–Голдбергера, мы же хотим получить для нашей задачи уравнения, аналогичные уравнениям Липпмана–Швингера задачи рассеяния.

Рассмотрим уравнение Лиувилля с источниками для запаздывающей формы неравновесного статистического оператора [44, 45]. При $H = H_0 + V$ и $L = L_0 + L_V$ имеем

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_0 + iL_V\right)\rho(t,0) = -\varepsilon\,(\,\rho(t,0) - \rho_q(t,0)\,). \qquad (4.18)$$

Формальное интегрирование уравнения (4.18) дает явное выражение (2.19) для неравновесного статистического оператора, т.е.

$$\rho(t,0) = \tilde{\rho}_q(t,0) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L}\,\rho_q(t+t_1,0).$$

Преобразуем уравнение (4.18) в эквивалентное ему интегральное уравнение. Вычитая из правой и левой частей уравнения (4.18) выражение

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_0\right)\rho_q(t,0), \qquad (4.19)$$

приведем его к следующему виду:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_0 + \varepsilon\right)\delta\rho(t,0) = -\{\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_0\right)\rho_q(t,0) + iL_V\rho(t,0)\}, \quad (4.20)$$

где

$$\delta\rho(t,0) = \rho(t,0) - \rho_q(t,0).$$

Вводя операторы эволюции $\exp(itL_0)$ со свободным гамильтонианом H_0 и умножая (4.20) на интегрирующий множитель $e^{\varepsilon t}\, e^{itL_0}$, представим левую часть (4.20) в виде полной производной по времени

$$\frac{d}{dt}e^{\varepsilon t}\, e^{itL_0}\delta\rho(t,0) = -e^{\varepsilon t}\, e^{itL_0}\{(\partial/\partial t + iL_0)\rho_q(t,0) + iL_V\rho(t,0)\}. \quad (4.21)$$

Полагая, что

$$\lim_{t\to-\infty} e^{\varepsilon t}\, e^{itL_0}\delta\rho(t,0) = 0,$$

проинтегрируем уравнение (4.21) по времени от $-\infty$ до t. Имеем

$$e^{itL_0}\delta\rho(t,0) = -\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon(t_1-t)} e^{it_1L_0}\,\{\frac{\partial\rho_q(t_1,0)}{\partial t_1} + iL_0\rho_q(t_1,0) + iL_V\rho(t_1,0)\} \quad (4.22)$$

или окончательно

$$\rho(t,0) = \rho_q(t,0) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1L_0}\,\{\frac{\partial}{\partial t_1}\rho_q(t+t_1,0) + iL_0\rho_q(t+t_1,0) + \\ + iL_V\rho(t+t_1,0)\}. \quad (4.23)$$

Это и есть искомое интегральное уравнение для неравновесного статистического оператора. Выражение (2.19) аналогично уравнению Гелл-Манна–Голдбергера теории рассеяния, подобно этому уравнение (4.23) аналогично уравнению Липпманна–Швингера.

Если взаимодействие V не входит явно в выражения для операторов $\mathcal{P}_n$, что мы будем предполагать ниже, в уравнении (4.23) первые два члена под знаком интеграла зависят от V лишь неявно, через параметры $\mathcal{F}_n(t)$. Поэтому можно считать, что эти члены описывают термические возмущения. Третий член под знаком интеграла в (4.23) явно зависит от взаимодействия V, и можно считать, что он описывает механические возмущения. Действительно, в случае, когда все $\mathcal{F}_n(t)$ равны своим термически равновесным значениям, а возмущение V имеет характер взаимодействия с некоторым полем внешних сил, учет третьего члена под знаком интеграла в выражении (4.23) приводит к обычным выражениям для реакции системы на механические возмущения. В то же время первые два члена под знаком интеграла в случае малых отклонений величин $\mathcal{F}_n(t)$ от равновесных значений дают обычно формулы линейного отклика системы на возмущение термического типа.

Уравнение (4.23) можно записать в другой форме:

$$\rho(t,0) = \rho^0(t,0) - i\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L_0}\, iL_V \rho(t+t_1,0), \tag{4.24}$$

где

$$\rho^0(t,0) = \rho_q(t,0) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L_0}\, (\frac{\partial}{\partial t_1} + iL_0)\rho_q(t+t_1,0) = \\ = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L_0}\, \rho_q(t+t_1,0) \tag{4.25}$$

есть статистический оператор, не содержащий явной зависимости от взаимодействия V. Согласно (4.25) выражение $\rho^0(t,0)$ представляет собой инвариантную часть квазиравновесного статистического оператора по отношению к эволюции со свободным гамильтонианом H_0. Следует отметить, однако, что $\rho^0(t,0)$ зависит от точных значений функций $\mathcal{F}_n(t)$ или $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$, определяемых через обобщенные кинетические уравнения, включающие взаимодействие. Дифференцируя (4.25), находим уравнение движения для оператора

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_0\right)\rho^0(t,0) = -\varepsilon\,(\,\rho^0(t,0) - \rho_q(t,0)\,). \tag{4.26}$$

Таким образом, в пределе $\varepsilon \to +0$ оператор $\rho^0(t,0)$ является интегралом движения по отношению к эволюции с гамильтонианом H_0.

Используя тождество Кубо и правило дифференцирования операторной экспоненты, оператор (4.25) можно представить в виде

$$\rho^0(t,0) = \rho_q(t,0) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L_0} \int\limits_{0}^{1} d\tau e^{-\tau S(t+t_1,0)} \times \\ \times \dot{S}(t+t_1,0)\, e^{(\tau-1)S(t+t_1,0)}, \tag{4.27}$$

где

$$\dot{S}(t,0) = \frac{\partial S(t,0)}{\partial t} + iL_0\, S(t,0),$$

и далее привести к виду

$$\rho(t,t) = \rho^0(t,t) + \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, \frac{1}{i\hbar}\, [V(t+t_1),\ \rho(t+t_1, t+t_1)\,]. \qquad (4.28)$$

Итерируя интегральное уравнение (4.28), получим разложение неравновесного статистического оператора в виде ряда по степеням взаимодействия V:

$$\rho(t,0) = \rho^0(t,0) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(i\hbar)^k} \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int\limits_{-\infty}^{0} dt_2 e^{\varepsilon t_2} \ldots \int\limits_{-\infty}^{0} dt_k e^{\varepsilon t_k} \times$$
$$\times\, [V(t_1)\, [V(t_1+t_2), \ldots [V(t_1+t_2+\ldots+t_k,\ \rho^0(t+t_1+\ldots+t_k)]\ldots]], \qquad (4.29)$$

или в другой форме

$$\rho(t,0) = \rho^0(t,0) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(i\hbar)^k} \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 \int\limits_{-\infty}^{t_1} dt_2 \ldots \int\limits_{-\infty}^{t_{k-1}} dt_k e^{\varepsilon t_k} \times$$
$$\times [V(t_1),\ [V(t_2), \ldots\ [V(t_k),\ \rho^0(t+t_k, t_k)]\ldots]]. \qquad (4.30)$$

Это разложение очень похоже на разложение Кубо для статистического оператора в теории реакции статистических систем на механические возмущения [173], но теперь $\rho^0(t,0)$ не есть равновесный статистический оператор, а зависит от времени через макроскопические переменные, и под интегралами в (4.30) присутствуют затухающие множители $e^{\varepsilon t_k}$.

Возможно построить и другое разложение для неравновесного статистического оператора по степеням взаимодействия V, если разлагать по V также и первые два члена под знаком интеграла в формуле (4.23). Проделаем это для системы с замкнутым набором базисных операторов, когда уравнения движения для $\mathcal{P}_n$ имеют вид

$$\frac{1}{i\hbar}[\mathcal{P}_n,\ H_0] = \sum_m a_{nm}\, \mathcal{P}_m,$$

где a_{nm} есть матрица c-чисел. В этом случае имеем

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+iL_0\right)\rho_q(t,0)=-\int\limits_0^1 d\tau e^{-\tau S(t,0)}\,\{\sum_{nm}(\mathcal{P}_n-\langle\mathcal{P}_n\rangle^t)\times$$
$$\times\frac{\delta\mathcal{F}_n(t)}{\delta\left\langle\mathcal{P}_m\right\rangle^t}\left\langle\dot{\mathcal{P}}_m\right\rangle^t+\sum_n iL_0\mathcal{P}_n\mathcal{F}_n(t)\,\}\,e^{(\tau-1)S(t,0)}=$$
$$-\int\limits_0^1 d\tau e^{-\tau S(t,0)}\,\{\sum_{nm}(\mathcal{P}_n-\langle\mathcal{P}_n\rangle^t)\frac{\delta\mathcal{F}_n(t)}{\delta\left\langle\mathcal{P}_m\right\rangle^t}\left\langle\dot{\mathcal{P}}_{m(V)}\right\rangle^t+$$
$$+\,[\,\sum_n(\mathcal{P}_n-\langle\mathcal{P}_n\rangle^t)\frac{\delta\mathcal{F}_n(t)}{\delta\left\langle\mathcal{P}_m\right\rangle^t}a_{ml}\left\langle\mathcal{P}_l\right\rangle^t+\sum_{nm}a_{mn}\mathcal{P}_m\mathcal{F}_n(t)\,]\}\,e^{(\tau-1)S(t,0)}. \tag{4.31}$$

Согласно [40, 107], члены в квадратной скобке в правой части (4.31) представляют собой выражение для оператора производства энтропии в нулевом приближении по V, которое равно нулю. Оставшиеся члены можно представить в виде

$$\sum_m\frac{\delta\rho_q(t,0)}{\delta\left\langle\mathcal{P}_m\right\rangle^t}\,\mathrm{Sp}\left(\frac{1}{i\hbar}\left[\mathcal{P}_m,V\right]\rho(t,0)\right). \tag{4.32}$$

Таким образом, интегральный член в уравнении (4.31) в случае замкнутого набора базисных операторов не содержит членов нулевого порядка по взаимодействию V. Окончательно интегральное уравнение (4.31) принимает вид

$$\rho(t,0)=\rho_q(t,0)-\int\limits_{-\infty}^0 dt_1\,e^{\varepsilon t_1}\,e^{it_1L_0}\{L_V\rho(t+t_1,0)+$$
$$+\sum_n\frac{\delta\rho_q(t+t_1,0)}{\delta\left\langle\mathcal{P}_n\right\rangle^{t+t_1}}\,\mathrm{Sp}\left(\rho(t+t_1,))L_V\,\mathcal{P}_n\right)\}, \tag{4.33}$$

где

$$\frac{\delta\rho_q(t,0)}{\delta\left\langle\mathcal{P}_n\right\rangle^t}=-\int\limits_0^1 d\tau e^{-\tau S(t,0)}\,\sum_m(\mathcal{P}_m-\langle\mathcal{P}_m\rangle^t)\frac{\delta\mathcal{F}_m(t)}{\delta\left\langle\mathcal{P}_n\right\rangle^t}\,e^{\tau S(t,0)}\,\rho_q(t,0). \tag{4.34}$$

Интегральное уравнение (4.33) по форме близко к уравнению, полученному в работе [104]. Однако основное уравнение [104] отличается от (4.33) заменой операторов $(\delta\rho_q)/(\delta\left\langle\mathcal{P}_n\right\rangle^t)$ на оператор $(\delta\rho)/(\delta\left\langle\mathcal{P}_n\right\rangle^t)$ и отсутствием эффектов памяти, следовательно, частотной дисперсией кинетических коэффициентов.

Интегральное уравнение (4.33) можно представить в более компактной форме. Введем оператор

$$\mathcal{D}_V(t,0) = i(1-\mathcal{P}(t))L_V, \tag{4.35}$$

где $\mathcal{P}(t)$– оператор "проектирования", введенный Робертсоном [200], который при действии на оператор A дает

$$\mathcal{P}(t,0)\,A = \sum_m \frac{\delta\rho_q(t,0)}{\delta\left\langle\mathcal{P}_m\right\rangle^t}\,\mathrm{Sp}(\mathcal{P}_m\,A) \tag{4.36}$$

и обладает свойством

$$\mathcal{P}(t,0)\mathcal{P}(t',0)\,A = \mathcal{P}(t,0)\,A. \tag{4.37}$$

Используя оператор $\mathcal{D}(t,0)$, перепишем (4.33) в компактной форме:

$$\rho(t,0) = \rho_q(t,0) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1L_0}\mathcal{D}_V(t+t_1,0)\rho(t+t_1,0). \tag{4.38}$$

Итерируя уравнение (4.38), получаем разложение неравновесного статистического оператора в бесконечный ряд по взаимодействию V в виде

$$\rho(t,0) = \rho_q(t,0)+\sum_{k=1}^{\infty}(-i)^k \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 \int\limits_{-\infty}^{0}\ldots\int\limits_{-\infty}^{0} dt_k e^{\varepsilon(t_1+t_2+\ldots+t_k}\mathcal{D}_V(t+t_1,t_1)\times$$
$$\times\,\mathcal{D}_V(t+t_1+t_2,t_2)\ldots\,\mathcal{D}_V(t+t_1+\ldots+t_k,t_k)\times$$
$$\times\,\rho_q(t+t_1+\ldots+t_k,t_1+\ldots+t_k) \tag{4.39}$$

или в другой форме:

$$\rho(t,0) = \rho_q(t,0) + \sum_{k=1}^{\infty}(-1)^k \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 \int\limits_{-\infty}^{t_1} dt_2\ldots\int\limits_{-\infty}^{t_{k-1}} dt_k e^{\varepsilon t_k}\mathcal{D}_V(t+t_1,t_1)\times$$
$$\times\,\mathcal{D}_V(t+t_2,t_2)\ldots\,\mathcal{D}_V(t+t_k,t_k)\rho_q(t+t_k,t_k), \tag{4.40}$$

где

$$\mathcal{D}_V(t_1,t_2) = e^{it_2L_0}\mathcal{D}_V(t_1,0).$$

Макроскопические уравнения в случае малого отклонения от статистического равновесия

Широкий класс задач неравновесной статистической механики сводится к анализу уравнений (4.11) в линейном приближении по отклонению макроскопических переменных $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$ или $\mathcal{F}_n(t)$ от их равновесных значений. К таким уравнениям относятся, например, уравнения, описывающие релаксацию к равновесию малых отклонений средних энергий (или температур) подсистем, макроскопического импульса или намагниченности системы, уравнения диффузии, теплопроводности и т.д. Сформулируем в общем виде уравнения линейной теории. Стоит заметить, что уравнения такого типа можно получить сразу линеаризацией точных нелинейных уравнений, записанных, например, в форме (4.8). Однако поскольку построение именно линейных уравнений встречается в различных приложениях особенно часто, мы приведем их вывод достаточно подробно.

Пусть равновесному состоянию системы соответствует распределение Гиббса:

$$\rho_0 = e^{-S_0}, \qquad S_0 = \Phi_0 + \sum_n \mathcal{P}_n^0 \mathcal{F}_n^0,$$
$$\Phi_0 = \ln \operatorname{Sp} \exp\{-\sum_n \mathcal{P}_n^0 \mathcal{F}_n^0\}, \tag{4.41}$$

где ρ_0 и все $\mathcal{P}_n^0$ являются интегралами движения:

$$iL\rho_0 = 0, \qquad iLP_n^0 = 0.$$

Например, каноническому распределению Гиббса соответствует

$$S_0 = -\beta\mathcal{F} + \beta H,$$

т.е. $\mathcal{F}_0^0 = \beta$, $\mathcal{P}_0^0 = H$, а $\mathcal{F} = -\Phi_0/\beta$ – свободная энергия системы.

Для случая большого канонического распределения

$$S_0 = -\beta\Omega + \beta(H - \mu N),$$

где $\mathcal{F}_0^0 = \beta$, $\mathcal{F}_1^0 = -\beta\mu$; $\mathcal{P}_0^0 = H$, $\mathcal{P}_1^0 = N$, $\Omega = \Phi_0/\beta$ – термодинамический потенциал большого канонического ансамбля.

Рассмотрим слабонеравновесное состояние этой системы. Пусть оно определяется набором макроскопических переменных $\mathcal{F}_n(t)$ (или $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$), которые мало отличаются от своих равновесных значений $\mathcal{F}_{n0}$ (или $\langle \mathcal{P}_n \rangle_0 = Sp\mathcal{P}_n\rho_0$). Будем считать, что интегралы движения $\mathcal{P}_n^0$ входят в набор операторов $\mathcal{P}_n$, средние значения которых определяют неравновесное состояние системы. Тогда равновесные значения макроскопических переменных $\mathcal{F}_n^0(t)$, термодинамически сопряженных средним значениям интегралов движения $\mathcal{P}_n^0$, равны параметрам распределения Гиббса $\mathcal{F}_n^0$:

$$\mathcal{F}_n^0(t) \to \mathcal{F}_{n0}^0 = \mathcal{F}_n^0 = \frac{\delta \mathcal{S}_0}{\delta \left\langle \mathcal{P}_n^0 \right\rangle_0},$$

где $\mathcal{S}_0$ – равновесная энтропия распределения Гиббса.

Всем остальным операторам $\mathcal{P}_n$ соответствуют функции $\mathcal{F}_n(t)$, стремящиеся к нулю в процессе достижения равновесия:

$$\mathcal{F}_n(t) \to \mathcal{F}_{n0} = 0.$$

Поэтому равновесное значение оператора энтропии S_0 можно записать в виде

$$S_0 = \Phi_0 + \sum_n \mathcal{P}_n^0\, \mathcal{F}_n^0 = \Phi_0 + \sum_n \mathcal{P}_n \mathcal{F}_{n0}, \tag{4.42}$$

где суммирование слева производится только по интегралам движения, а справа – формально по всем $\mathcal{P}_n$.

Будем считать также, что все операторы $\mathcal{P}_n$ коммутируют с оператором числа частиц N, так что

$$[\mathcal{P}_n, N] = 0; \quad [\mathcal{P}_n, S_0] = \beta\, [\mathcal{P}_n, H]. \tag{4.43}$$

Неравновесное состояние системы можно оценить с помощью квазиравновесного распределения:

$$\rho_q(t) = e^{-S(t)}, \qquad S(t) = \Phi(t) + \sum_n \mathcal{P}_n\, \mathcal{F}_n(t) = S_0 + \delta S(t),$$

$$\delta S(t) = \Phi(t) - \Phi_0 + \sum_n \mathcal{P}_n \left(\mathcal{F}_n(t) - \mathcal{F}_{n0}\right) +$$

$$+ \{\sum_n P_n \mathcal{F}_{n0} - \sum_n \mathcal{P}_n^0 \mathcal{F}_n^0\}. \tag{4.44}$$

Согласно формуле (4.42) член в фигурных скобках равен нулю. Введя обозначения $\delta\mathcal{F}_n(t) = \mathcal{F}_n(t) - \mathcal{F}_{n0}$; $\qquad \delta\Phi(t) = \Phi(t) - \Phi_0$, имеем

$$\delta S(t) = \delta\Phi + \sum_n \mathcal{P}_n\, \delta\mathcal{F}_n(t). \tag{4.45}$$

В случае малого отклонения от равновесия можно разложить величину $\delta\Phi(t)$ по степеням $\delta\mathcal{F}_n(t)$, ограничиваясь линейными членами

$$\delta\Phi(t) = \Phi(t) - \Phi_0 \simeq \sum_n \left(\frac{\delta\Phi(t)}{\delta\mathcal{F}_n(t)}\right)_{\mathcal{F}=\mathcal{F}_0} (\mathcal{F}_n(t) - \mathcal{F}_{n0}) + \ldots = \\ = -\sum_n \langle\mathcal{P}_n\rangle_0\, \delta\mathcal{F}_n(t). \quad (4.46)$$

Теперь для оператора энтропии получаем выражение

$$S(t) = S_0 + \delta S(t) = S_0 + \sum_n \Delta\mathcal{P}_n\, \delta\mathcal{F}_n(t), \quad (4.47)$$

где $\Delta\mathcal{P}_n = \mathcal{P}_n - \langle\mathcal{P}_n\rangle_0\,,\qquad \langle\ldots\rangle_0 = \mathrm{Sp}(\ldots\rho_0)$. Соответственно для оператора производства энтропии будем иметь

$$\dot{S}(t) = \left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right) S(t) = \sum_n \{\dot{\mathcal{P}}_n \delta\mathcal{F}_n(t) + (\mathcal{P}_n - \langle\mathcal{P}_n\rangle_0)\, \delta\dot{\mathcal{F}}_n(t)\} = \\ = \sum_n \Delta\{\dot{\mathcal{P}}_n \delta\mathcal{F}_n(t) + \mathcal{P}_n\, \delta\dot{\mathcal{F}}_n(t)\} = \\ = \sum_n \Delta\{\dot{\mathcal{P}}_n \delta\mathcal{F}_n(t) + \mathcal{P}_n \sum_k \left(\frac{\delta^2\mathcal{S}(t)}{\delta\langle\mathcal{P}_n\rangle^t\, \delta\langle\mathcal{P}_k\rangle^t}\right)_{\mathcal{F}=\mathcal{F}_0} \delta\left\langle\dot{\mathcal{P}}_k\right\rangle^t\}. \quad (4.48)$$

Здесь мы использовали соотношение (4.8) и тождество

$$\left\langle\dot{\mathcal{P}}_n\right\rangle_0 = \mathrm{Sp}\,\rho_0 iL\mathcal{P}_n = -\,\mathrm{Sp}\,\mathcal{P}_n iL\rho_0 \equiv 0.$$

Построим теперь разложение неравновесного статистического оператора (2.19) в линейном приближении по отклонениям макропараметров от равновесных значений.

Разложение квазиравновесного статистического оператора имеет вид

$$\rho_q(t) = e^{-S_0 - \delta S(t)} = \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau\, \rho_0^\tau\, \delta S(t)\, \rho_0^{1-\tau} + \ldots = \\ = \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau\, \rho_0^\tau\, \Delta \sum_n \mathcal{P}_n\, \rho_0^{1-\tau}\, \delta\mathcal{F}_n(t) + \ldots \quad (4.49)$$

Из формулы (4.48) следует, что

$$\rho_0^{\tau}\,\mathcal{P}_n\,\rho_0^{-\tau} = e^{-\tau S_0}\mathcal{P}_n e^{\tau S_0} = e^{-\tau\beta H}\mathcal{P}_n e^{\tau\beta H} = e^{i\hbar\beta\tau L}\mathcal{P}_n = \mathcal{P}_n(i\hbar\beta\tau). \tag{4.50}$$

Отсюда

$$\rho_q(t) = \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau\,\Delta\sum_n \mathcal{P}_n(i\hbar\beta\tau)\delta\mathcal{F}_n(t)\rho_0 + \ldots \tag{4.51}$$

Подставляя это разложение в формулу (2.19) для неравновесного статистического оператора, получаем

$$\begin{aligned}
\rho(t) = \varepsilon\int\limits_{-\infty}^0 dt_1\,e^{\varepsilon t_1}\,e^{it_1L}\,\rho_q(t+t_1) = \\
= \rho_0 - \varepsilon\int\limits_{-\infty}^0 dt_1\,e^{\varepsilon t_1}\,e^{it_1L}\int\limits_0^1 d\tau\,\Delta\sum_n \mathcal{P}_n(i\hbar\beta\tau)\delta\mathcal{F}_n(t+t_1)\rho_0 = \\
= \rho_0 - \varepsilon\int\limits_{-\infty}^0 dt_1\,e^{\varepsilon t_1}\int\limits_0^1 d\tau\,\Delta\sum_n \mathcal{P}_n(t_1+i\hbar\beta\tau)\delta\mathcal{F}_n(t+t_1)\rho_0.
\end{aligned} \tag{4.52}$$

Интегрируя (4.52) по частям, находим окончательно

$$\begin{aligned}
\rho(t) = \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau\,\Delta\sum_n \mathcal{P}_n(i\hbar\beta\tau)\delta\mathcal{F}_n(t)\rho_0 + \\
+ \int\limits_{-\infty}^0 dt_1\,e^{\varepsilon t_1}\int\limits_0^1 d\tau\,\Delta\sum_n\{\dot{\mathcal{P}}_n(t_1+i\hbar\beta\tau)\delta\mathcal{F}_n(t+t_1) + \\
+ \mathcal{P}_n(t_1+i\hbar\beta\tau)\delta\dot{\mathcal{F}}_n(t+t_1)\}\rho_0.
\end{aligned} \tag{4.53}$$

Теперь мы можем записать систему уравнений (4.7) или (4.8), усреднив операторы $\dot{\mathcal{P}}_n$ по распределению (4.53):

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\mathcal{P}_n\rangle^t = \mathrm{Sp}\;\dot{\mathcal{P}}_n\,\rho(t), \tag{4.54}$$

или

$$-\sum_m (\mathcal{P}_n,\, \mathcal{P}_m)_0\, \delta\dot{\mathcal{F}}_m(t) = -\sum_m (\dot{\mathcal{P}}_n,\, \mathcal{P}_m\,)_0\, \delta\mathcal{F}_m(t) +$$

$$+\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \sum_m \{(\dot{\mathcal{P}}_n,\, \mathcal{P}_m(t)\,)_0\, \delta\mathcal{F}_m(t+t_1) + (\dot{\mathcal{P}}_n,\, \mathcal{P}_m(t)\,)\, \delta\dot{\mathcal{F}}_m(t+t_1)\}. \tag{4.55}$$

Здесь мы ввели равновесные квантовые корреляционные функции

$$(A,\, B)_0 \;= \int\limits_0^1 d\tau\ \mathrm{Sp}\ A(\, B(i\hbar\beta\tau) - \langle B\rangle_0\,)\rho_0 =$$

$$= \int\limits_0^1 d\tau\ \mathrm{Sp}\,\Delta A\,\Delta B(i\hbar\beta\tau)\rho_0 = \int\limits_0^1 d\tau\ \langle \Delta A\,\Delta B(i\hbar\beta\tau)\rangle_0\,,$$

$$\Delta A = A - \langle A\rangle_0\,, \qquad \langle \ldots\rangle_0 = \mathrm{Sp}(\ldots\rho_0). \tag{4.56}$$

Кроме того, для операторов $\mathcal{P}_n$ справедливо соотношение

$$(\mathcal{P}_n\, \mathcal{P}_m)_0 = \left(\frac{\delta^2\Phi(t)}{\delta\mathcal{F}_n(t)\,\delta\mathcal{F}_m(t)}\right)_{\mathcal{F}(t)\to\mathcal{F}^0}. \tag{4.57}$$

Поскольку корреляционные функции (4.56) будут часто использоваться в дальнейшем, установим некоторые общие их свойства.

1. *Симметрия при перестановке операторов A и B*

$$(A, B)_0 = (B, A)_0. \tag{4.58}$$

Действительно, из определения (4.56) следует, что

$$(A,\, B)_0 \;= \int\limits_0^1 d\tau\ \mathrm{Sp}\ \Delta A\,\Delta B(i\hbar\beta\tau)\rho_0 =$$

$$= -\int\limits_1^0 d\tau'\ \mathrm{Sp}\,\Delta A\rho_0^{-\tau'}\Delta B\,\rho_0^{\tau'} =$$

$$= \int\limits_0^1 d\tau'\ \mathrm{Sp}\,\Delta B\Delta A(i\hbar\beta\tau')\,\rho_0 \equiv (B,\, A)_0. \tag{4.59}$$

2. *Зависимость от временного аргумента*

$$(A, B(t))_0 = (A(-t), \, B)_0, \qquad (\dot{A}, \, B)_0 = -(A, \, \dot{B})_0. \tag{4.60}$$

Второе из этих соотношений является следствием первого, которое, в свою очередь, получается перестановкой операторов под знаком шпура:

$$(A, \, B(t))_0 \, = \int\limits_0^1 d\tau \; \mathrm{Sp} \; \Delta A \, \Delta B(t + i\hbar\beta\tau)\rho_0 =$$

$$= \int\limits_0^1 d\tau \; \mathrm{Sp}(e^{-itL}\Delta A)\Delta B(i\hbar\beta\tau) \, \rho_0 \, = (A(-t), \, B)_0. \tag{4.61}$$

Дифференцируя (4.60) по t и полагая затем $t = 0$, находим

$$(A, \, \dot{B})_0 = -(\dot{A}, \, B)_0.$$

3. *Соотношение сопряженности*

$$(A, B)_0^* = (A^+, \, B^+)_0, \tag{4.62}$$

где A^+ есть оператор, эрмитово сопряженный оператору A. Имеем

$$(A, \, B)_0^* \, = \int\limits_0^1 d\tau \, (\, \mathrm{Sp} \; \Delta A \, \Delta B(i\hbar\beta\tau)\rho_0 \,)^* =$$

$$= \int\limits_0^1 d\tau \; \mathrm{Sp} \, \rho_0 \Delta B^+ \Delta A^+(i\hbar\beta\tau) = (B^+, \, A^+)_0 = (A^+, \, B^+)_0. \tag{4.63}$$

В последнем равенстве мы воспользовались соотношением (4.58). Из свойства (4.62) следует, что корреляционная функция $(A, B)_0$ вещественна, если $B = A^+$ или операторы A и B эрмитовы.

4. *Симметрия при обращении времени*

Пусть гамильтониан системы инвариантен по отношению к операции обращения времени

$$R \, H \, R^{-1} = H, \qquad R \, \rho_0 \, R^{-1} = \rho_0$$

Отметим, что при наличии магнитного поля $\mathbf{H}$ и (или) вращения системы с угловой скоростью Ω оператор R заменяет $\mathbf{H}$ на $-\mathbf{H}$, Ω на $-\Omega$. Тогда

$$(A, B(t))_0^{(\mathbf{H},\Omega)} = (A^{\times +},\, B^{\times +}(-t))_0^{(-\mathbf{H},-\Omega)}, \tag{4.64}$$

где

$$A^{\times} = R\,A\,R^{-1}, \qquad B^{\times} = R\,B\,R^{-1},$$

а верхние значки $(\mathbf{H},\Omega)$ означают направление магнитного поля и угловой скорости вращения. Действительно, комплексно сопряженная функция к $(A,B)_0^{(\mathbf{H},\Omega)}$ есть

$$\begin{aligned}(A,\, B(t))_0^{(\mathbf{H},\Omega)*} = \int\limits_0^1 d\tau\ \mathrm{Sp}\{\,(K\Delta A K^{-1})\times \\ \times\,(K\,\Delta B(t+i\hbar\beta\tau)\rho_0\,K^{-1})\}^{(\mathbf{H},\Omega)} = \\ = \int\limits_0^1 d\tau\ \mathrm{Sp}\{R\Delta A R^{-1}, R\Delta B(t+i\hbar\beta\tau)R^{-1}\rho_0\}^{(-\mathbf{H},-\Omega)*} = \\ = (A^{\times},\, B^{\times}(-t))_0^{(-\mathbf{H},-\Omega)}.\end{aligned} \tag{4.65}$$

Здесь мы воспользовались соотношением $R = U\,K$, где K– оператор комплексного сопряжения, а U– некоторый унитарный оператор, и

$$R(e^{itL}B)\,R^{-1} = e^{-itL}B^{\times} = B^{\times}(-t).$$

В то же время, корреляционная функция (4.65) согласно (4.62) равна

$$(A,\, B(t))_0^{(\mathbf{H},\Omega)*} = (A^{+},\, B^{+}(t))_0^{(\mathbf{H},\Omega)}.$$

Отсюда, вторично применяя комплексное сопряжение по правилу (4.65), находим формулу (4.64).

5. *Правила отбора, вытекающие из свойств симметрии гамильтониана*

Пусть гамильтониан системы инвариантен по отношению к некоторым преобразованиям U, так что

$$e^{-U}\,H\,e^{U} = H.$$

Тогда, применяя циклическую перестановку операторов под знаком шпура в (4.56), получаем

$$(A,\, B) = (\, e^U\, A\, e^{-U},\, e^U\, B\, e^{-U}\,).$$

В качестве операторов U часто используются операторы трансляции, вращений в координатном, спиновом или импульсном пространстве и т.д. Если для заданного U правая часть этого выражения меняет знак, то корреляционная функция (4.56) равна нулю.

Вернемся теперь к линейным уравнениям (4.55). Удобно переписать их в матричном виде, введя величины $\mathcal{P}$ с компонентами $\mathcal{P}_n$ и $\mathcal{F}(t)$ с компонентами $\mathcal{F}_n(t)$, образующие вектор-строку или вектор-столбец. В таких обозначениях

$$\begin{gathered} S(t) = \Phi(t) + \mathcal{P}\mathcal{F}(t) = S_0 + \delta S(t), \\ S_0 = \Phi_0 + \mathcal{P}^0\mathcal{F}^0 = \Phi_0 + \mathcal{P}\mathcal{F}^0, \qquad \delta S(t) = \Delta\mathcal{P}\delta\mathcal{F}(t), \\ \dot{S} = \Delta\{\dot{\mathcal{P}}\,\delta\mathcal{F}(t) + \mathcal{P}\,\delta\dot{\mathcal{F}}(t)\,\}. \end{gathered} \tag{4.66}$$

Здесь и в подобных случаях ниже произведения $\mathcal{P}\,\mathcal{F}(t)$ строятся по правилу "строка на столбец":

$$\mathcal{P}\,\mathcal{F}(t) = \sum_n \mathcal{P}_n\,\mathcal{F}_n(t).$$

Далее

$$\rho_q(t) = \rho_0 - \int_0^1 d\tau\,\Delta\,\mathcal{P}(i\hbar\beta\tau)\,\delta\mathcal{F}(t)\rho_0, \tag{4.67}$$

$$\begin{gathered} \rho(t) = \rho_0 - \int_0^1 d\tau\,\Delta\,\mathcal{P}(i\hbar\beta\tau)\,\delta\mathcal{F}(t)\rho_0 + \\ + \int_{-\infty}^0 dt_1\,e^{\varepsilon t_1}\int_0^1 d\tau\,\Delta\{\dot{\mathcal{P}}(t+i\hbar\beta\tau)\,\delta\mathcal{F}(t+t_1) + \mathcal{P}(i\hbar\beta\tau)\,\delta\dot{\mathcal{F}}(t+t_1)\,\}\,\rho_0. \end{gathered} \tag{4.68}$$

Теперь уравнение (4.55) принимает вид

$$
\begin{gathered}
-(\mathcal{P},\,\mathcal{P})_0\,\delta\dot{\mathcal{F}}(t) = -(\dot{\mathcal{P}},\,\mathcal{P})_0\,\delta\mathcal{F}(t) + \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\{(\dot{\mathcal{P}},\dot{\mathcal{P}}(t))_0\,\delta\mathcal{F}(t+t_1)+ \\
+(\dot{\mathcal{P}},\mathcal{P}(t))_0\,\delta\dot{\mathcal{F}}(t+t_1)\,\} = -(\dot{\mathcal{P}},\mathcal{P})_0\delta\mathcal{F}(t)+ \\
+\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\{(\dot{\mathcal{P}},\dot{\mathcal{P}}(t_1))_0\,\delta\mathcal{F}(t+t_1) - (\dot{\mathcal{P}},\mathcal{P}(t_1))_0\,\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}\delta\left\langle\dot{\mathcal{P}}\right\rangle^{t+t_1}\}.
\end{gathered}
\tag{4.69}
$$

Здесь мы воспользовались соотношениями

$$
\delta\mathcal{F}(t) = \left(\frac{\delta^2\mathcal{S}(t)}{\delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^t\delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^t}\right)\Big|_{\langle\mathcal{P}\rangle^t=\langle\mathcal{P}\rangle_0}\delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^t = -\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}\delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^t,
$$

$$
\frac{\partial}{\partial t}\delta\mathcal{F}(t) = -\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}\frac{\partial}{\partial t}\delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle = -\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}\delta\left\langle\dot{\mathcal{P}}\right\rangle^t = -\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}\left\langle\dot{\mathcal{P}}\right\rangle^t,
$$

$$
\delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^t = \left\langle\mathcal{P}\right\rangle^t - \left\langle\mathcal{P}\right\rangle_0, \qquad \delta\left\langle\dot{\mathcal{P}}\right\rangle^t = \left\langle\dot{\mathcal{P}}\right\rangle^t - \left\langle\dot{\mathcal{P}}\right\rangle_0 = \left\langle\dot{\mathcal{P}}\right\rangle^t,
$$

а $1/(\mathcal{P},\mathcal{P})_0$ есть матрица, обратная матрице $(\mathcal{P},\mathcal{P})_0$.

Перейдем теперь к фурье-компонентам по времени

$$
\begin{gathered}
\delta\mathcal{F}(t) = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}\,e^{-i\omega t}\delta\mathcal{F}(\omega), \qquad \delta\mathcal{F}(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{i\omega t}\delta\mathcal{F}(t), \\
\delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^t = \int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{2\pi}\,e^{-i\omega t}\delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^\omega, \qquad \delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^\omega = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{i\omega t}\delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^t.
\end{gathered}
\tag{4.70}
$$

Преобразование уравнения (4.69) дает

$$
\begin{gathered}
i\omega(\mathcal{P},\,\mathcal{P})_0\,\delta F(\omega) = \delta\left\langle\dot{\mathcal{P}}\right\rangle^\omega = \\
= (\mathcal{P},\,\dot{\mathcal{P}})_0\,\delta\mathcal{F}(\omega) + (\dot{\mathcal{P}},\dot{\mathcal{P}})_0^{\omega+}\,\delta\mathcal{F}(\omega) - (\dot{\mathcal{P}},\mathcal{P})_0^{\omega+}\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}\delta\left\langle\dot{\mathcal{P}}\right\rangle^\omega.
\end{gathered}
\tag{4.71}
$$

Здесь мы ввели обозначение

$$(A,\, B)_0^{\omega_+} = \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{t(\varepsilon - i\omega)}(A,\, B(t)\,) \equiv (A,\, B(t)\,)_0^{\omega + i\varepsilon}. \tag{4.72}$$

$(\ldots, \ldots)_0$– корреляционные функции (4.61).

Уравнение (4.71) можно записать также в виде

$$i\omega\delta\mathcal{F}(\omega) = L^{(\mathcal{F})}(\omega_+)\,\delta\mathcal{F}(\omega), \qquad L^{(\mathcal{F})}(\omega_+)\,\delta\mathcal{F}(\omega) = \frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0}\delta\left\langle\dot{\mathcal{P}}\right\rangle^{\omega}. \tag{4.73}$$

Дальнейшая задача состоит в нахождении матрицы кинетических коэффициентов $L^{(\mathcal{F})}(\omega)$. Индекс $(\mathcal{F})$ означает, что уравнение линейной теории (4.73) записано в терминах функций $\mathcal{F}$. Поскольку

$$\delta\mathcal{F}(\omega) = -\frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0}\,\delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^{\omega},$$

то уравнение (4.73) в терминах макроскопических переменных $\langle\mathcal{P}\rangle$ запишется следующим образом [40]:

$$i\omega\delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^{\omega} = L^{(\mathcal{P})}(\omega_+)\,\delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^{\omega}, \qquad L^{(\mathcal{F})}(\omega_+) = \frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0}L^{(\mathcal{F})}(\omega_+)\,(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0. \tag{4.74}$$

Матрицы $L(\omega_+)$ можно записать в нескольких эквивалентных формах. Для определенности будем искать кинетические коэффициенты $L^{(\mathcal{F})}(\omega_+)$.

Усредняя оператор $\mathcal{P}$ по распределению (4.53), имеем

$$\delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^{t} = -(\mathcal{P},\, \mathcal{P})_0\,\delta\mathcal{F}(t) + \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\{(\mathcal{P}, \dot{\mathcal{P}}(t_1))_0\,\delta\mathcal{F}(t+t_1) -$$
$$-(\mathcal{P}, \mathcal{P}(t_1))_0\frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0}\,\delta\left\langle\dot{\mathcal{P}}\right\rangle^{t+t_1}\}. \tag{4.75}$$

Поскольку в то же время

$$\delta\left\langle\mathcal{P}\right\rangle^{t} = -(\mathcal{P},\, \mathcal{P})_0\,\delta\mathcal{F}(t),$$

то

$$\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\{(\mathcal{P},\, \dot{\mathcal{P}}(t_1))_0\,\delta\mathcal{F}(t+t_1) - (\mathcal{P},\, \mathcal{P}(t_1))_0\frac{1}{(\mathcal{P},\, \mathcal{P})_0}\,\delta\left\langle\dot{\mathcal{P}}\right\rangle^{t+t_1}\} = 0, \tag{4.76}$$

или, в фурье-преобразовании по времени

$$(\mathcal{P},\, \dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+}\, \delta\mathcal{F}(\omega) - (\mathcal{P},\, \mathcal{P}(t_1))_0^{\omega_+} \frac{1}{(\mathcal{P},\, \mathcal{P})_0}\, \delta \left\langle \dot{\mathcal{P}} \right\rangle^{\omega} = 0. \tag{4.77}$$

Другое эквивалентное уравнение для нахождения $\delta \left\langle \dot{\mathcal{P}} \right\rangle^{\omega}$ получаем из (4.71):

$$\{1 + (\dot{\mathcal{P}},\, \mathcal{P})_0^{\omega_+} \frac{1}{(\mathcal{P},\, \mathcal{P})_0}\}\delta \left\langle \dot{\mathcal{P}} \right\rangle^{\omega} = (\mathcal{P},\, \dot{\mathcal{P}})_0 \delta\mathcal{F}(\omega) + (\dot{\mathcal{P}},\, \dot{\mathcal{P}})_0^{(\omega_+)}\, \delta\mathcal{F}(\omega). \tag{4.78}$$

Из уравнения (4.77) находим

$$\frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0}\delta \left\langle \dot{\mathcal{P}} \right\rangle^{\omega} = \frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0^{\omega_+}}(\mathcal{P}, \dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+}\delta\mathcal{F}(\omega), \tag{4.79}$$

а из (4.78)

$$\frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0}\delta \left\langle \dot{\mathcal{P}} \right\rangle^{\omega} = \frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P}) + (\dot{\mathcal{P}}, \mathcal{P})_0^{\omega_+}}\{(\mathcal{P}, \dot{\mathcal{P}})_0 + (\dot{\mathcal{P}}, \dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+}\}\delta\mathcal{F}(\omega). \tag{4.80}$$

Наконец, подставляя (4.79) в правую часть уравнения (4.71), получаем

$$\frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0}\delta \left\langle \dot{\mathcal{P}} \right\rangle^{\omega} = \frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0}\{(\mathcal{P}, \dot{\mathcal{P}})_0 + (\dot{\mathcal{P}}, \dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+} - \\ - (\dot{\mathcal{P}}, \mathcal{P})_0^{\omega_+}\frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0^{\omega_+}}(P, \dot{P})_0^{\omega_+}\}\delta\mathcal{F}(\omega). \tag{4.81}$$

Теперь, сравнивая соотношения (4.79),(4.80), (4.81) с определением (4.73) кинетических $\mathcal{L}^{(\mathcal{F})}(\omega)$ коэффициентов, получаем

$$\mathcal{L}^{(\mathcal{F})}(\omega_+) = \frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0^{\omega_+}}(\mathcal{P}, \dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+}, \tag{4.82}$$

$$\mathcal{L}^{(\mathcal{F})}(\omega_+) = \frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0 - (P, \dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+}}\, \{(\mathcal{P}, \dot{\mathcal{P}})_0 + (\dot{\mathcal{P}}, \dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+}\}, \tag{4.83}$$

$$\mathcal{L}^{(\mathcal{F})}(\omega_+) = \frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0}\{(\mathcal{P}, \dot{\mathcal{P}})_0 + (\dot{\mathcal{P}}, \dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+} - (\dot{\mathcal{P}}, \mathcal{P})_0^{\omega_+}\frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0^{\omega_+}}(\mathcal{P}, \dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+}\}. \tag{4.84}$$

Матрицы $\mathcal{L}$ тесно связаны с функциями памяти Цванцига – Мори [191, 223] и массовыми операторами функций Грина [62, 70].

Покажем эквивалентность этих форм записи кинетических коэффициентов. Если в формуле (4.83) провести интегрирование по частям

$$(\dot{\mathcal{P}},\dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+}=\int\limits_{-\infty}^{0}dt\,e^{(\varepsilon-i\omega)t}(\dot{\mathcal{P}},\dot{\mathcal{P}}(t))_0=$$
$$=(\dot{\mathcal{P}},\mathcal{P})_0-(\varepsilon-i\omega)(\dot{\mathcal{P}},\mathcal{P})_0^{\omega_+}=-(\mathcal{P},\dot{\mathcal{P}})_0+(\varepsilon-i\omega)(\mathcal{P},\dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+}\quad(4.85)$$

и аналогично

$$(\mathcal{P},\dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+}=\int\limits_{-\infty}^{0}dt\,e^{(\varepsilon-i\omega)t}\frac{d}{dt}(\mathcal{P},\mathcal{P}(t))_0=(\mathcal{P},\mathcal{P})_0-(\varepsilon-i\omega)(\mathcal{P},\mathcal{P})_0^{\omega_+},\quad(4.86)$$

то выражение (4.83) переходит в (4.82). Поскольку согласно формулам (4.85), (4.86)

$$(\mathcal{P},\dot{\mathcal{P}})_0+(\dot{\mathcal{P}},\dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+}=(\varepsilon-i\omega)(\mathcal{P},\dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+},$$
$$(\mathcal{P},\mathcal{P})_0-(\mathcal{P},\dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+}=(\varepsilon-i\omega)(\mathcal{P},\mathcal{P})_0^{\omega_+},$$

при $\omega=0$ и $\varepsilon\to+0$ формула (4.83) содержит неопределенность, которую следует раскрыть.

Будем предполагать, что корреляционные функции $(\mathcal{P},\,\mathcal{P}(t))_0$ и $(\mathcal{P},\,\dot{\mathcal{P}}(t))_0$ затухают при $t\to\infty$ на некоторых характерных временах τ, а величины $(\mathcal{P},\,\mathcal{P}(t))_0^{0_+}$ и $(\mathcal{P},\,\dot{\mathcal{P}}(t))_0^{0_+}$ существуют и конечны. Тогда множители $(1+\varepsilon t)$ под знаками интегралов вносят вклад порядка $\sim(1+\varepsilon\tau)$, и в пределе $\varepsilon\to+0$ из (4.83) получаем

$$\mathcal{L}^{(\mathcal{F})}(0_+)=\frac{1}{(\mathcal{P},\,\mathcal{P})_0^{0_+}}\,(\mathcal{P},\,\dot{\mathcal{P}})_0^{0_+}.$$

Наконец, формула (4.84) получается из (4.82), если записать (4.84) в виде

$$(\mathcal{P},\dot{\mathcal{P}})_0+(\dot{\mathcal{P}},\dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+}=(\mathcal{P},\mathcal{P})_0\mathcal{L}^{(\mathcal{F})}(\omega_+)+(\dot{\mathcal{P}},\mathcal{P})_0^{\omega_+}\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0^{\omega_+}}(\mathcal{P},\dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+}\quad(4.87)$$

и найти отсюда $\mathcal{L}^{(\mathcal{F})}(\omega)$.

Запишем уравнения (4.74),(4.76) во временном представлении следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\mathcal{F}(t)=-\int\limits_{-\infty}^{0}dt_1\,e^{\varepsilon t_1}\mathcal{L}^{(\mathcal{F})}(-t_1)\,\delta\mathcal{F}(t+t_1).\quad(4.88)$$

Аналогично

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\left\langle \mathcal{P}\right\rangle^{t} = -\int\limits_{0}^{\infty} dt_1\, e^{-\varepsilon t_1}\mathcal{L}^{(\mathcal{P})}(t_1)\,\delta\left\langle \mathcal{P}\right\rangle^{t-t_1}. \tag{4.89}$$

Здесь матрицы $\mathcal{L}(t)$ определяются соотношениями

$$\mathcal{L}(\omega_+) = \int\limits_{0}^{\infty} dt\, e^{(i\omega-\varepsilon)t}\,\mathcal{L}(t) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{i\omega t}\, G(t), \tag{4.90}$$

где

$$G(t) = \begin{cases} e^{-\varepsilon t}\mathcal{L}(t), & t > 0 \\ 0, & t < 0. \end{cases} \tag{4.91}$$

Отсюда видно, что

$$G(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{i\omega t}\, G(t) = \mathcal{L}(\omega_+).$$

$$G(t) = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi}\, e^{-i\omega t}\, G(\omega) = e^{-\varepsilon t} \int\limits_{-\infty+i\varepsilon}^{\infty+i\varepsilon} \frac{d\omega}{2\pi}\, e^{-i\omega t}\,\mathcal{L}(\omega). \tag{4.92}$$

Уравнения (4.74) описывают релаксацию к равновесному состоянию отклонений макроскопических переменных $\delta F(t)$ или $\delta\left\langle \mathcal{P}\right\rangle^{t}$, причем при этом учитываются эффекты запаздывания (памяти). Уравнения без запаздывания получаются, если в формулах (4.82)–(4.84) положить $\omega = 0$. Это возможно в случаях, когда характерные времена изменения макроскопических переменных гораздо больше времени корреляции для микроскопических процессов, приводящих к сокращенному описанию неравновесного состояния. Формулы (4.74),(4.82)–(4.84) в принципе решают задачу построения линейных уравнений неравновесной статистической механики.

Макроскопические уравнения в случае слабого взаимодействия между подсистемами

Другой случай, когда возможно упрощение системы уравнений (4.7) или (4.8) в общем виде, – это случай слабого взаимодействия между подсистемами. Пусть гамильтониан системы имеет вид

$$H = H_0 + V, \qquad L = L_0 + L_V, \tag{4.93}$$

где H_0 мы будем интерпретировать как гамильтониан основного состояния, а V– как малое взаимодействие подсистем. Общий случай системы с малым взаимодействием удобно рассматривать с помощью интегрального уравнения для неравновесного статистического оператора. Здесь рассмотрим случай, когда уравнения движения для операторов $\mathcal{P}_n$ можно представить в следующем виде:

$$\begin{gathered}\dot{\mathcal{P}}_n = \sum_m ia_{nm}\mathcal{P}_m + \dot{\mathcal{P}}_{m(V)},\\ \dot{\mathcal{P}}_n = iL\mathcal{P}_n, \quad iL_0\mathcal{P}_n = \sum_m ia_{nm}\mathcal{P}_m, \quad \dot{\mathcal{P}}_{n(V)} = iL_V\mathcal{P}_n.\end{gathered} \tag{4.94}$$

Системы такого типа рассматривались, например, в работах Пелетминского – Яценко [103], Покровского [107]. Будем называть набор операторов $\mathcal{P}_n$, обладающий свойством (4.94), замкнутым по отношению к движению с невозмущенным гамильтонианом H_0.

Покажем прежде всего, что в системе с замкнутым набором базисных операторов оператор производства энтропии $\dot{S}(t)$ не содержит членов нулевого порядка по V. Действительно, в этом случае

$$\begin{aligned}\dot{S}(t) = \sum_n\{\dot{\mathcal{P}}_n\mathcal{F}_n(t) + (\mathcal{P}_n - \langle\mathcal{P}_n\rangle^t)\dot{\mathcal{F}}_n(t)\} =\\ = \sum_n\{\sum_m(ia_{nm}\mathcal{P}_m\mathcal{F}_n(t) + (\mathcal{P}_n - \langle\mathcal{P}_n\rangle^t)\frac{\delta\mathcal{F}_n(t)}{\delta\langle\mathcal{P}_m\rangle^t}\sum_k ia_{mk}\langle\mathcal{P}_k\rangle^t) +\\ + \dot{\mathcal{P}}_{n(V)}\mathcal{F}_n(t) + \sum_k(\mathcal{P}_n - \langle\mathcal{P}_n\rangle^t)\frac{\delta\mathcal{F}_n(t)}{\delta\langle\mathcal{P}_k\rangle^t}\left\langle\dot{\mathcal{P}}_{k(V)}\right\rangle^t\}.\end{aligned} \tag{4.95}$$

Рассмотрим среднее от коммутатора

$$\begin{aligned}\frac{1}{i\hbar}\mathrm{Sp}[\sum_n\mathcal{P}_n\mathcal{F}_n(t), H_0]\rho_q(t) = \sum_{nm} ia_{nm}\langle\mathcal{P}_m\rangle^t\mathcal{F}_n(t) =\\ = \mathrm{Sp}\,(iL_0S(t)\,)e^{-S(t)} = \frac{1}{i\hbar}\,\mathrm{Sp}\,[e^{-S(t)},\, S(t)\,]H_0 \equiv 0.\end{aligned} \tag{4.96}$$

Дифференцируя (4.96) по $\langle\mathcal{P}_m\rangle^t$, имеем [107]

$$\sum_n ia_{nm}\mathcal{F}_n(t) + \sum_{nk} ia_{nk}\langle\mathcal{P}_k\rangle\frac{\delta\mathcal{F}_n(t)}{\delta\langle\mathcal{P}_m\rangle^t} = 0. \tag{4.97}$$

Умножая это соотношение на оператор $(\mathcal{P}_m - \langle\mathcal{P}_m\rangle^t)$ и суммируя по m, находим, что сумма членов нулевого порядка по V в выражении (4.95) тождественно обращается в нуль. Таким образом, в этом случае оператор $\dot{S}(t)$ оказывается, по крайней мере, первого порядка малости по V:

$$\dot{S}(t) = \sum_n \{\dot{\mathcal{P}}_{n(V)}\mathcal{F}_n(t) + (\mathcal{P}_n - \langle\mathcal{P}_n\rangle^t)\sum_m \frac{\delta^2 \mathcal{S}(t)}{\delta\left\langle\mathcal{P}_n\right\rangle^t \delta\left\langle\mathcal{P}_m\right\rangle^t}\left\langle\dot{\mathcal{P}}_{m(V)}\right\rangle^t\} \equiv \dot{S}_{(V)}. \tag{4.98}$$

В нулевом порядке по V

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_0\right) S(t) = 0, \tag{4.99}$$

т.е. оператор энтропии является интегралом движения. Поэтому при $V = 0$

$$e^{it_1L_0}\, S(t+t_1) = S(t). \tag{4.100}$$

Используя эти соотношения, запишем обобщенные кинетические уравнения (4.7) с точностью до членов второго порядка по V (борновское приближение):

$$\begin{aligned}
-\sum_m (\mathcal{P}_n, \mathcal{P}_m)^t \dot{\mathcal{F}}_m(t) &= \sum_m i a_{nm} \left\langle\mathcal{P}_m\right\rangle^t + \left\langle\mathcal{P}_{n(V)}\right\rangle_q^t + \\
&+ \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \sum_m \{(\dot{\mathcal{P}}_{n(V)},\, \dot{\mathcal{P}}_{m(V)}(t_1))^t \mathcal{F}_m(t+t_1) + \\
&+ \sum_k (\dot{\mathcal{P}}_{n(V)},\, \mathcal{P}_m(t_1))^t \sum_k \frac{\delta^2 \mathcal{S}(t+t_1)}{\delta\left\langle\mathcal{P}_m\right\rangle^{t+t_1} \delta\left\langle\mathcal{P}_k\right\rangle^{t+t_1}}\left\langle\dot{\mathcal{P}}_{k(V)}\right\rangle^{t+t_1}\},
\end{aligned} \tag{4.101}$$

где скобки $(A,\, B(t))^t$ означают корреляционные функции (4.13) при $H = H_0$. Отметим, что система, описываемая набором уравнений (4.101), может быть далека от состояния равновесия, и приближенный характер этих уравнений связан только с малостью взаимодействия V. В отличие от системы уравнений (4.55), где кинетические коэффициенты выражены через равновесные корреляционные функции, система (4.101) содержит кинетические коэффициенты, выражающиеся через те же неизвестные макроскопические переменные $\langle\mathcal{P}_n\rangle^t$, для которых записаны уравнения (4.101). Таким образом, система (4.101) оказывается сильно нелинейной по $\langle\mathcal{P}_n\rangle^t$ или $\mathcal{F}_n(t)$.

Уравнения типа (4.101) применялись рядом авторов для построения кинетических уравнений и различных уравнений баланса [66]. Систему уравнений (4.101) борновского приближения можно записать в более простом виде, выполнив внутренние интегрирования по τ в корреляционных функциях. С учетом соотношения (4.100) имеем

$$
\begin{aligned}
&\sum_m (\dot{\mathcal{P}}_{n(V)}, \dot{\mathcal{P}}_{m(V)}(t_1))^t \mathcal{F}_m(t+t_1) = \\
&= \int\limits_0^1 d\tau \,\mathrm{Sp}\, \dot{\mathcal{P}}_{n(V)}\, e^{it_1 L_0} e^{-\tau S(t+t_1)} \,[iL_V \sum_m \mathcal{P}_m \mathcal{F}_m(t+t_1)\,] e^{(\tau-1)S(t+t_1)} = \\
&= \frac{1}{i\hbar} \mathrm{Sp}\, \dot{\mathcal{P}}_{n(V)} e^{it_1 L_0} [V, e^{-S(t+t_1)}\,] \equiv -i\, \mathrm{Sp}\, \dot{\mathcal{P}}_{n(V)} e^{it_1 L_0} L_V\, \rho_q(t+t_1)
\end{aligned}
\tag{4.102}
$$

и

$$
\begin{aligned}
&\sum_{mk} (\dot{\mathcal{P}}_{n(V)}, \mathcal{P}_m(t_1))^t \frac{\delta^2 \mathcal{S}(t+t_1)}{\delta \left\langle \mathcal{P}_m \right\rangle^{t+t_1} \delta \left\langle \mathcal{P}_k \right\rangle^{t+t_1}} \mathrm{Sp}\, \rho_q(t+t_1) iL_V\, \mathcal{P}_k = \\
&= -\,\mathrm{Sp}\, \dot{\mathcal{P}}_{n(V)} e^{it_1 L_0} \sum_{mk} \int\limits_0^1 d\tau \rho_q^{\tau}(t+t_1) \{\mathcal{P}_m - \left\langle \mathcal{P}_m \right\rangle^{t+t_1}\} \rho_q^{(1-\tau)}(t+t_1) \times \\
&\qquad \times \frac{\delta \mathcal{F}_m(t+t_1)}{\delta \left\langle \mathcal{P}_k \right\rangle^{t+t_1}} \mathrm{Sp}\, \mathcal{P}_k iL_V \rho_q(t+t_1) = \\
&= -\sum_k \mathrm{Sp}\, \cdot\mathcal{P}_{n(V)} e^{it_1 L_0} \frac{\delta \rho_q(t+t_1)}{\delta \left\langle \mathcal{P}_k \right\rangle^{t+t_1}} \mathrm{Sp}\, \mathcal{P}_k iL_V \rho_q(t+t_1).
\end{aligned}
\tag{4.103}
$$

Теперь интегральный член в формуле (4.101) можно записать в виде

$$
i \int\limits_{-\infty}^0 dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, \mathrm{Sp}\{\dot{\mathcal{P}}_{n(V)} e^{it_1 L_0} \left(1 - \sum_k \frac{\delta \rho_q(t+t_1)}{\delta \left\langle \mathcal{P}_k \right\rangle^{t+t_1}} \mathrm{Sp}\, \mathcal{P}_k \right) iL_V \rho_q(t+t_1)\}.
\tag{4.104}
$$

Еще раз используя соотношения (4.100), находим

$$
\begin{aligned}
&\sum_m e^{it_1 L_0} \frac{\delta \rho_q(t+t_1)}{\delta \left\langle \mathcal{P}_k \right\rangle^{t+t_1}} \mathrm{Sp}\, \mathcal{P}_m iL_V \rho_q(t+t_1) = \\
&\qquad = \sum_{mk} \frac{\delta \rho_q(t)}{\delta \left\langle \mathcal{P}_k \right\rangle^{t}} \frac{\delta \left\langle \mathcal{P}_k \right\rangle^{t}}{\delta \left\langle \mathcal{P}_m \right\rangle^{t+t_1}} \mathrm{Sp}\, \mathcal{P}_m iL_V \rho_q(t+t_1).
\end{aligned}
\tag{4.105}
$$

Далее

$$\langle \mathcal{P}_k \rangle^{t+t_1} = \operatorname{Sp} \mathcal{P}_k e^{-it_1 L} \rho_q(t) = \operatorname{Sp}(e^{it_1 L} \mathcal{P}_k) \rho_q(t) = \sum_m (e^{iat_1})_{km} \langle \mathcal{P}_k \rangle^t ,$$

$$\frac{\delta \langle \mathcal{P}_k \rangle^t}{\delta \langle \mathcal{P}_m \rangle^{t+t_1}} = \sum_l (e^{-iat_1})_{lm} \delta_{kl} = (e^{-iat_1})_{km}. \quad (4.106)$$

$$\sum_m (e^{-iat_1})_{km} \operatorname{Sp} \mathcal{P}_m i L_V \rho_q(t+t_1) = \operatorname{Sp}(e^{-it_1 L_0} \mathcal{P}_k) i L_V \rho_q(t+t_1) =$$

$$= \operatorname{Sp} \mathcal{P}_k i L_V(t_1) \rho_q(t) = -\frac{1}{i\hbar} \operatorname{Sp}[\mathcal{P}_k,\, V(t_1)]\, \rho_q(t) =$$

$$= -\frac{1}{i\hbar} \langle\, [\mathcal{P}_k,\, V(t_1)]\, \rangle_q^t . \quad (4.107)$$

Аналогично

$$\operatorname{Sp}\, \dot{\mathcal{P}}_{n(V)} e^{it_1 L_0} i L_V \rho_q(t+t_1) = -\operatorname{Sp}(i L_V(t_1) \dot{\mathcal{P}}_{n(V)}) \rho_q(t) =$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} \langle [[\mathcal{P}_n,\, V], V(t_1)]\, \rangle_q^t , \quad (4.108)$$

где для произвольного оператора A

$$i L_V(t)\, A = \frac{1}{i\hbar} [A,\, V(t)\,], \qquad V(t) = e^{itL_0}\, V, \quad (4.109)$$

а через a обозначена с-числовая матрица с компонентами a_{mn}. Теперь мы можем записать систему уравнений для макроскопических переменных с точностью до членов второго порядка по взаимодействию:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathcal{P}_n \rangle^t = \sum_m i a_{nm} \langle \mathcal{P}_m \rangle^t + \left\langle \dot{\mathcal{P}}_{n(V)} \right\rangle_q^t + \frac{1}{\hbar^2} \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \langle\, [[\, \mathcal{P}_n,\, V]\, V(t_1)\,]\, \rangle_q^t -$$

$$- \sum_k \frac{\delta \langle [\mathcal{P}_n, V] \rangle_q^t}{\delta \langle \mathcal{P}_k \rangle^t} \langle [\mathcal{P}_k,\, V(t_1)] \rangle_q^t \}. \quad (4.110)$$

Эти уравнения не содержат запаздывания и являются чисто марковскими. В приложениях часто оказывается, что средние

$$\langle [\mathcal{P}_n,\, V] \rangle_q^t = 0, \qquad \langle [\mathcal{P}_n,\, V(t_1)] \rangle_q^t = 0,$$

если, как это имеется в виду в системе уравнений (4.110), $\rho_q(t)$ не зависит от V. Такая ситуация имеет место, например, при построении интегралов столкновений для пространственно-однородных систем взаимодействующих частиц. В этих случаях уравнения (4.110) еще упрощаются:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathcal{P}_n \rangle^t = \sum_m i a_{nm} \langle \mathcal{P}_m \rangle^t = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{0} dt_1 \, e^{\varepsilon t_1} \left\langle [[\, \mathcal{P}_n, \, V] \, V(t_1) \,] \right\rangle_q^t . \quad (4.111)$$

Различные примеры построения уравнений типа (4.111) рассмотрены ниже.

Релаксация температуры подсистемы

В качестве простого примера рассмотрим релаксацию малого отклонения температуры подсистемы, обусловленную взаимодействием с равновесной подсистемой (термостатом).

Пусть гамильтониан имеет вид

$$H = H_1 + H_2 + V, \quad (4.112)$$

где H_1– гамильтониан выделенной неравновесной подсистемы, H_2 – гамильтониан равновесной подсистемы и V– взаимодействие между ними. В равновесии система описывается статистическим оператором

$$\rho_0 = e^{-S_0}, \quad S_0 = \beta(H - \mathcal{F}), \quad \beta\mathcal{F} = -\ln \mathrm{Sp}\, e^{-\beta H}, \quad (4.113)$$

где β– обратная равновесная температура всей системы.

Неравновесное состояние подсистемы 1 будем описывать отклонением ее обратной температуры от равновесного значения β, или, что то же самое, отклонением от равновесия ее средней энергии $\delta \langle H_1 \rangle^t$. Тогда неравновесная часть оператора энтропии (4.49) принимает вид

$$\delta S(t) = \delta\beta_1(t) \left(H_1 - \langle H_1 \rangle_0 \right) \equiv \delta\beta_1(t) \, \Delta H_1, \quad (4.114)$$

а линейное по $\delta\beta_1(t)$ выражение для неравновесного статистического оператора можно записать следующим образом:

$$\rho(t) = \rho_0 - \int_0^1 d\tau\, \Delta H_1(i\hbar\beta\tau)\delta\beta_1(t)\rho_0 +$$
$$+ \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int_0^1 d\tau\, \Delta\{\dot{H}_1(t_1 + i\hbar\beta\tau)\delta\beta_1(t+t_1) + H_1(t_1 + i\hbar\beta\tau)\delta\dot{\beta}_1(t+t_1)\}\, \rho_0. \tag{4.115}$$

Усредняя по распределению (4.115) операторное уравнение движения

$$\dot{H}_1 = iLH_1 = iL_V H_1 \equiv (i\hbar)^{-1}[H_1,\, V] \tag{4.116}$$

для рассматриваемого частного случая оператора энтропии (4.114), будем иметь уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta \langle H_1\rangle^t = -(H_1, H_1)_0\delta\dot{\beta}_1(t) = -(\dot{H}_1, H_1)_0\delta\beta_1(t) +$$
$$+ \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1}\{(\dot{H}_1, \dot{H}_1(t_1))_0\delta\beta_1(t+t_1) + (\dot{H}_1, H_1(t_1))_0\delta\dot{\beta}_1(t+t_1)\}. \tag{4.117}$$

Согласно формулам (4.58)

$$(\dot{H}_1, H_1)_0 = (H_1, \dot{H}_1)_0 = -(\dot{H}_1, H_1)_0. \tag{4.118}$$

Следовательно, $(\dot{H}_1, H_1)_0 = 0$, и поэтому первый член в правой части уравнения (4.117) обращается в нуль. Таким образом, мы получим линейное интегро-дифференциальное уравнение

$$(H_1, H_1)_0\delta\dot{\beta}_1(t) = -\int_{-\infty}^t dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\{(\dot{H}_1, \dot{H}_1(t_1 - t))_0\delta\beta_1(t_1) +$$
$$+ (\dot{H}_1, H_1(t_1 - t))_0\delta\dot{\beta}_1(t_1)\}, \tag{4.119}$$

описывающее эволюцию величины $\delta\beta_1(t)$ во времени. Это уравнение является точным по отношению к взаимодействию подсистем V.

Отметим, что корреляционная функция $(H_1, H_1)_0$ просто связана с дифференциальной теплоемкостью C_1 подсистемы 1. Действительно, учитывая соотношения

$$\delta \langle H_1 \rangle^t = \mathrm{Sp}\ H_1 (\rho(t) - \rho_0) = \mathrm{Sp}\ H_1(\rho_q(t) - \rho_0) \simeq$$

$$\simeq -\mathrm{Sp}\ H_1 \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau\ \delta S(t)\ \rho_0^{1-\tau} = -(H_1, H_1)_0\ \delta\beta_1(t) \tag{4.120}$$

и

$$C_1 = -\beta^2 \frac{\delta \langle H_1 \rangle^t}{\delta\beta_1(t)}, \tag{4.121}$$

находим

$$C_1 = -\beta^2 (H_1, H_1)_0. \tag{4.122}$$

Разложим $\delta\beta_1(t)$ в интеграл Фурье по времени. Тогда уравнение (4.117) примет вид

$$-i\omega\delta\beta_1(\omega)C_1(\omega) = \beta^2 L(\omega), \delta\beta_1(\omega) \tag{4.123}$$

где

$$\begin{aligned} C_1(\omega) &= C_1 + \delta C_1(\omega), \\ \delta C_1(\omega) &= \beta^2 \int_{-\infty}^0 dt e^{t(\varepsilon + i\omega)} (\dot{H}_1, H_1(t))_0, \end{aligned} \tag{4.124}$$

$$L(\omega) = \int_{-\infty}^0 dt e^{t(\varepsilon + i\omega)} (\dot{H}_1, \dot{H}_1(t))_0. \tag{4.125}$$

Введя спектральную плотность $T^{-1}(\omega)$ обратного времени релаксации энергии подсистемы 1, запишем (4.117) в виде

$$i\omega\delta\beta_1(\omega) = -T^{-1}(\omega)\delta\beta_1(\omega),$$

или

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\delta\beta_1(t) &= -\int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 T^{-1}(t - t_1)\delta\beta_1(t_1), \\ T^{-1}(\omega) = \beta^2 \frac{L(\omega)}{C_1(\omega)} &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, T^{-1}(t)\, e^{-i\omega t}. \end{aligned} \tag{4.126}$$

Уравнение (4.126) описывает процесс релаксации температуры с запаздыванием. В пренебрежении запаздыванием можно положить

$$\begin{aligned} T^{-1}(\omega) \simeq T^{-1} = \beta^2 \frac{1}{C_1(0)} &= \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, (\dot{H}_1, \dot{H}_1(t)), \\ T^{-1}(t) &= T^{-1}\, \delta(t), \end{aligned} \tag{4.127}$$

и мы получим обычное уравнение монотонной релаксации

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\beta_1(t) = -\frac{1}{T} \delta\beta_1(t). \tag{4.128}$$

Если взаимодействие подсистем является малым, то величину T^{-1} можно разложить в ряд по V, причем, как это следует из формулы (4.127), такое разложение будет начинаться с членов второго порядка малости. С точностью до членов второго порядка

$$T^{-1}(\omega) = \frac{1}{(H_1, H_1)_0^0} = \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, (\dot{H}_1, \dot{H}_1(t))_0^0, \qquad \varepsilon \to +0, \tag{4.129}$$

где верхний индекс "0" показывает, что при вычислении корреляционных функций в операторах эволюции и распределении нужно заменить гамильтониан системы H на $H_0 = H_1 + H_2$. Учитывая, что

$$(\dot{H}_1, \dot{H}_1(t))_0 = (\dot{H}_1(t), \dot{H})_0 = (\dot{H}_1, \dot{H}_1(-t))_0,$$

формулу (4.129) можно переписать в виде

$$T^{-1}(\omega) = \frac{1}{2} \frac{1}{(H_1, H_1)_0^0} = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt\, (\dot{H}_1, \dot{H}_1(t))_0^0. \tag{4.130}$$

Далее

$$\begin{aligned} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt\, (\dot{H}_1, \dot{H}_1(t))_0^0 &= \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt \int\limits_{0}^{1} d\tau\, \left\langle \Delta\dot{H}_1, \Delta\dot{H}_1(t + i\hbar\beta\tau) \right\rangle_0^0 = \\ &= \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt \int\limits_{0}^{1} d\tau\, \left\langle \dot{H}_1, \dot{H}_1(t + i\hbar\beta\tau) \right\rangle_0^0 = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt\, \left\langle \dot{H}_1, \dot{H}_1(t) \right\rangle_0^0, \end{aligned} \tag{4.131}$$

если предполагать, что корреляционная функция $\left\langle \dot{H}_1, \dot{H}_1(t) \right\rangle_0^0$ обращается в нуль при $t \to \pm\infty$. Кроме того,

$$(H_1, H_1)_0^0 = \left\langle H_1^2 \right\rangle_0^0 - (\langle H_1 \rangle_0^0)^2, \tag{4.132}$$

так что

$$T^{-1}(\omega) = \frac{1}{2} \frac{1}{(H_1, H_1)_0^0} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt \left\langle \dot{H}_1, \dot{H}_1(t) \right\rangle_0^0 =$$

$$= \frac{1}{2\hbar^2} \{ \left\langle H_1^2 \right\rangle_0^0 - (\langle H_1 \rangle_0^0)^2 \}^{-1} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt \, \langle [H_1, V][V(t), H_1] \rangle_0^0 , \tag{4.133}$$

где

$$V(t) = e^{itL_0} V \equiv e^{itH_0/\hbar} V \, e^{-itH_0/\hbar}.$$

Эта формула для времени релаксации энергии получена Кубо [173] в применении к системам, для которых $\langle H_1 \rangle_0^0 \ll \sqrt{\langle H_1^2 \rangle_0^0}$, так что множитель в фигурной скобке (4.133) можно заменить на $\left\langle H_1^2 \right\rangle_0^0$.

Исключение химического потенциала

Рассмотрим теперь более сложный вариант этой задачи, считая, что состояние подсистемы 1 задано средним значением ее энергии и средним числом частиц. Пусть N_1 и N_2 – операторы числа частиц в подсистемах 1 и 2, причем будем предполагать, что

$$\dot{N}_{1,2} = iLN_{1,2} = 0, \tag{4.134}$$

т.е. операторы N_1 и N_2 являются интегралами движения. Равновесному состоянию системы соответствует статистический оператор ρ_0

$$\rho_0 = e^{-S_0}, \quad S_0 = \beta(H - \mu N - \Omega), \quad \beta\Omega = -\ln \mathrm{Sp}\, exp\, \{\beta(\mu N - H)\},$$

μ – равновесное значение химического потенциала системы, $N = N_1 + N_2$. Пусть теперь температура (или средняя энергия) подсистемы 1 отклонилась от равновесия. С таким неравновесным состоянием системы можно сопоставить оператор энтропии

$$\begin{gathered} S(t) = S_0 + \delta S(t), \\ \delta S(t) = \delta\beta_1(t) \, (H_1 - \mu N_1 - \langle H_1 - \mu N_1 \rangle_0) - \\ - \beta\delta\mu_1(t) \, (N_1 - \langle N_1 \rangle_0) \equiv \Delta(H_1 - \mu N_1)\delta\beta_1(t) - \Delta N_1 \beta\delta\mu_1(t), \end{gathered} \tag{4.135}$$

где $\delta\mu(t)$ – отклонение химического потенциала подсистемы 1 от равновесного значения. Оператор производства энтропии запишется в виде

$$\dot{S}(t) = \delta\dot{S}(t) = \Delta\{\dot{H}_1\delta\beta_1(t) + (H_1 - \mu N_1)\delta\dot{\beta}_1(t) - N_1\delta\dot{\mu}(t)\}. \tag{4.136}$$

Здесь мы учли соотношения (4.134).

Из (4.134) вытекает, что среднее число частиц подсистемы 1 фиксировано:

$$\langle N_1\rangle^t = \langle N_1\rangle_0\,, \quad \delta\,\langle N_1\rangle^t = 0. \tag{4.137}$$

С помощью этого соотношения можно выразить отклонение химического потенциала $\delta\mu_1(t)$ через отклонение от равновесия обратной эффективной температуры. Действительно,

$$\begin{aligned}\delta\,\langle N_1\rangle^t &= \operatorname{Sp} N_1(\rho(t) - \rho_0) = \operatorname{Sp} N_1(\rho_q(t) - \rho_0) = \\ &= -(N_1, \delta S(t))_0 = -(N_1, H_1 - \mu N_1)_0\delta\beta_1(t) + (N_1, N_1)_0\beta\delta\mu_1(t) = 0.\end{aligned} \tag{4.138}$$

Здесь мы использовали формулу

$$\rho_q(t) = e^{-S(t)} = e^{-S_0 - \delta S(t)} \simeq \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau \rho_0^\tau\ \delta S(t)\ \rho_0^{1-\tau}\ + \ldots$$

и определение корреляционной функции $(\ldots,\ldots)_0$. Из (4.138) получаем

$$\beta\delta\mu_1(t) = \frac{(N_1, H_1 - \mu N_1)_0}{(N_1, N_1)_0}\,\delta\beta_1(t). \tag{4.139}$$

Отсюда

$$\begin{aligned}\delta\,\langle H_1\rangle^t = \delta\,\langle H_1 - \mu\, N_1\rangle^t &= -(H_1 - \mu N_1, H_1 - \mu N_1)_0\delta\beta_1(t) + \\ &+ (H_1 - \mu N_1, N_1)_0\beta\delta\mu_1(t) = -\frac{\delta\beta_1(t)}{\beta^2}\,C_1,\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}C_1 &= -\beta^2\frac{\delta\,\langle H_1\rangle^t}{\delta\beta_1(t)} = \\ &= (H_1 - \mu N_1, H_1 - \mu N_1) - (H_1 - \mu N_1, N_1)(N_1, H_1 - \mu N_1)_0(N, N)_0^{-1}\end{aligned} \tag{4.140}$$

есть дифференциальная теплоемкость подсистемы 1, вычисленная с учетом постоянства числа ее частиц.

Подставляя формулы (4.135),(4.136), (4.139) в разложение (4.60) для неравновесного статистического оператора $\rho(t)$ имеем

$$\rho(t) \equiv \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau \Delta\{(H_1(i\hbar\beta\tau) - \mu N_1) - N_1(N_1, H_1 - \mu N_1)_0 \times$$

$$\times (N_1, N_1)_0^{-1}\}\delta\beta_1(t) + \int\limits_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int\limits_0^1 d\tau \Delta\{(\dot{H}_1(t_1 + i\hbar\beta\tau)\delta\beta_1(t + t_1) +$$

$$+ (H_1(t + i\hbar\beta\tau) - \mu N_1 - N_1(N_1, H_1 - \mu N_1)_0 (N_1, N_1)_0^{-1})\delta\dot{\beta}_1(t + t_1)\}. \tag{4.141}$$

Теперь усредним операторное уравнение движения (4.116) по распределению (4.141). Учитывая, что при этом ряд корреляционных функций обращается в нуль:

$$(\dot{H}_1, N_1)_0 = -(H_1, \dot{N}_1)_0 = 0, \qquad (\dot{H}_1, H_1)_0 = -(\dot{H}_1, H_1)_0 = 0,$$

получаем

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\left\langle H_1\right\rangle^t = \frac{\partial}{\partial t}\delta\left\langle H_1 - \mu N_1\right\rangle^t = -C_1\frac{\delta\dot{\beta}_1(t)}{\beta^2} =$$

$$= \int\limits_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1}\{(\dot{H}_1, \dot{H}_1(t_1))_0 \delta\beta_1(t + t_1) + (\dot{H}_1 H_1(t_1))_0 \delta\dot{\beta}_1(t + t_1)\}. \tag{4.142}$$

Это уравнение совпадает с ранее выведенным (4.117), с той лишь разницей, что вместо выражения (4.122) для теплоемкости мы имеем формулу (4.140). В этом случае обратное время релаксации выражается формулами (4.126), (4.127) с заменой C_1 на выражение (4.140).

Отметим, что в случае малого взаимодействия V в формуле (4.133) второго порядка корреляционная функция $(H_1, H_1)_0$ (4.132) заменяется на выражение вида

$$\left\langle (H_1 - \mu N_1)^2 \right\rangle_0^0 - (\langle H_1 - \mu N_1\rangle_0^0)^2 -$$

$$- \{\langle (H_1 - \mu N_1) N_1\rangle_0^0 - \langle H_1 - \mu N_1\rangle_0^0 \langle N_1\rangle_0^0\}^2 \{\left\langle N^2\right\rangle_0^0 - (\langle N\rangle_0^0)^2\}^{-1}. \tag{4.143}$$

Производство энтропии

Выведем выражение для производства энтропии в технике неравновесного статистического оператора. Поскольку

$$\dot{\mathcal{S}}(t) = \left\langle \dot{S}(t) \right\rangle^t = \mathrm{Sp}\, \left(\frac{\partial}{\partial t} + iL \right) S\, \rho(t) \tag{4.144}$$

и

$$\dot{S}(t) = \sum_m \{ \dot{\mathcal{P}}_m \mathcal{F}_m(t) + (\mathcal{P}_m - \langle \mathcal{P}_m \rangle^t) \dot{\mathcal{F}}(t) \}, \tag{4.145}$$

то

$$\dot{\mathcal{S}}(t) = \sum_m \left\langle \dot{\mathcal{P}}_m \right\rangle^t \mathcal{F}_m(t). \tag{4.146}$$

Эта формула хорошо известна в неравновесной термодинамике. Из нее следует, что величины $\left\langle \dot{\mathcal{P}}_m \right\rangle^t$ имеют смысл неравновесных потоков соответствующих макроскопических переменных $\langle \mathcal{P}_m \rangle^t$. Вычисление производства энтропии сводится к нахождению потоков $\left\langle \dot{\mathcal{P}}_m \right\rangle^t$, что эквивалентно решению макроскопических уравнений (4.7), (4.8).

В общем случае производство энтропии можно выразить через корреляционную функцию операторов производства энтропии. Действительно, поскольку неравновесный статистический оператор записывается в виде

$$\rho(t) = \rho_q(t) + \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L} \int\limits_0^1 d\tau\, \rho_q^{\tau}(t+t_1)\, \dot{S}(t+t_1)\, \rho_q^{1-\tau}(t+t_1), \tag{4.147}$$

то

$$\dot{\mathcal{S}}(t) = \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, \mathrm{Sp}\{ S(t)\, e^{it_1 L} \int\limits_0^1 d\tau\, \rho_q^{\tau}(t+t_1)\, \dot{S}(t+t_1)\, \rho_q^{1-\tau}(t+t_1) \}. \tag{4.148}$$

Здесь мы воспользовались соотношением

$$\mathrm{Sp}\ \dot{S}\, \rho_q = \mathrm{Sp}\, \left(\frac{\partial S(t)}{\partial t} + iLS(t) \right) e^{-S(t)} = 0. \tag{4.149}$$

В случае малого отклонения системы от равновесия в неисчезающем приближении по $\delta \mathcal{F}_n(t) = \mathcal{F}_n(t) - \mathcal{F}_{n0}$, $\delta \left\langle \mathcal{P}_n \right\rangle^t = \left\langle \mathcal{P}_n \right\rangle^t - \left\langle \mathcal{P}_n \right\rangle_0$ мы имеем

$$S(t) = S_0 + \delta S(t),$$
$$\delta S(t) = \sum_n \Delta \mathcal{P}_n \delta \mathcal{F}_n(t), \qquad \Delta \mathcal{P}_n = \mathcal{P}_n - \langle \mathcal{P}_n \rangle_0 \,,$$
$$\dot{S}(t) = \sum_n \{\Delta \dot{\mathcal{P}}_n \, \delta \mathcal{F}_n(t) + \Delta \mathcal{P}_n \, \delta \dot{\mathcal{F}}_n(t)\} = \delta \dot{S}(t). \tag{4.150}$$

Тогда выражение для производства энтропии принимает вид

$$\dot{\mathcal{S}}(t) = \left\langle \delta \dot{S}(t) \right\rangle = \sum_n \left\langle \delta \dot{\mathcal{P}}_n \right\rangle \delta \mathcal{F}_n(t) = \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 \, e^{\varepsilon t_1} (\delta \dot{S}(t), \, \delta \, \dot{S}(t+t_1, t_1) \,)_0,$$
$$\delta \, \dot{S}(t + t_1, t_1) = e^{it_1 L} \, \delta \, S(t + t_1) \tag{4.151}$$

и, таким образом, имеет второй порядок малости по отклонениям макроскопических переменных от равновесных значений.

В случае малого взаимодействия подсистем с точностью до членов первого порядка по взаимодействию

$$\dot{S}(t) = \sum_n \{ (iL_V \mathcal{P}_n) \, \delta \mathcal{F}_n(t) + \sum_k \left(\mathcal{P}_n - \langle \mathcal{P}_n \rangle^t \right) \frac{\delta \mathcal{F}_n(t)}{\delta \left\langle \mathcal{P}_k \right\rangle^t} \, \langle iL_V \mathcal{P}_k \rangle^t \} = \dot{S}_{(V)}(t). \tag{4.152}$$

Тогда из формулы (4.148) находим

$$\dot{\mathcal{S}}(t) = \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 \, e^{\varepsilon t_1} (\dot{S}(t), \, e^{it_1 L} \dot{S}(t + t_1) \,)^t, \tag{4.153}$$

где мы ввели корреляционные функции и использовали соотношение

$$e^{it_1 L_0} \rho_q(t + t_1) = \rho_q(t),$$

справедливое в нулевом порядке по V. В этом случае, как следует из формулы (4.153), производство энтропии имеет, по крайней мере, второй порядок малости по взаимодействию.

Исключение интегралов движения

Число независимых уравнений, описывающих линейную эволюцию слабонеравновесной системы, можно уменьшить, исключив в явном виде уравнения движения для средних от механических инвариантов $\mathcal{P}^{\,0}$

(например полной энергии H или оператора числа частиц N). Поскольку для интеграла движения

$$\mathrm{Sp}\;\mathcal{P}^{\,0}\rho(t) = \mathrm{Sp}\;\mathcal{P}^{\,0}\rho_q(t) = \mathrm{Sp}\;\mathcal{P}^{\,0}\rho_0,\ \text{то}\ \delta\left\langle \mathcal{P}^{\,0}\right\rangle^t \equiv 0. \tag{4.154}$$

Представим набор операторов $\mathcal{P}$ в виде суммы набора интегралов движения $\mathcal{P}^{\,0}$ и всех остальных операторов $\mathcal{P}^{\,\prime}$:

$$\mathcal{P} = \{\mathcal{P}^{\,0},\, \mathcal{P}^{\,\prime}\}.$$

Соответственно будем иметь $\delta\mathcal{F}(t) = \{\delta\mathcal{F}^{\,0}(t),\, \delta\mathcal{F}^{\,\prime}(t)\}$. Тогда разложение квазиравновесного статистического оператора принимает вид

$$\rho_q(t) = \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau\Delta\{\mathcal{P}^{\,0}\delta\mathcal{F}^{\,0}(t) + \mathcal{P}^{\,\prime}(i\hbar\beta\tau)\delta\mathcal{F}^{\,\prime}(t)\,\}\rho_0. \tag{4.155}$$

Из формулы (4.154) получаем

$$(\mathcal{P}^{\,0},\mathcal{P}^{\,0})_0\,\delta\mathcal{F}^{\,0}(t) + (\mathcal{P}^{\,0},\mathcal{P}^{\,\prime})_0\,\delta\mathcal{F}^{\,\prime}(t) = 0,$$

$$\delta\mathcal{F}^{\,0}(t) = -\frac{1}{(\mathcal{P}^{\,0},\mathcal{P}^{\,0})_0}(\mathcal{P}^{\,0},\mathcal{P}^{\,\prime})_0\,\delta\mathcal{F}^{\,\prime}(t). \tag{4.156}$$

Подставляя (4.156) в разложение (4.155), будем иметь

$$\rho_q(t) = \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau\Delta\tilde{\mathcal{P}}^{\,\prime}(i\hbar\beta\tau)\delta\mathcal{F}^{\,\prime}(t)\,\rho_0, \tag{4.157}$$

$$\tilde{\mathcal{P}}^{\,\prime} = \mathcal{P}^{\,\prime} - \mathcal{P}^{\,0}\frac{1}{(\mathcal{P}^{\,0},\mathcal{P}^{\,0})_0}(\mathcal{P}^{\,0},\mathcal{P}^{\,\prime})_0. \tag{4.158}$$

Таким образом, мы перестроили квазиравновесное распределение, перейдя к новому набору операторов $\tilde{\mathcal{P}}^{\,\prime}$, уже не содержащих интегралов движения. Число этих операторов равно числу операторов $\mathcal{P}^{\,\prime}$. На языке проекционных операторов [191] формула (4.158) означает, что из каждого оператора $\mathcal{P}^{\,\prime}$ вычитается его проекция на интегралы движения $\mathcal{P}^{\,0}$. После такой перестройки равенство

$$\left\langle \mathcal{P}^{\,0}\right\rangle_q^t = \left\langle \mathcal{P}^{\,0}\right\rangle_0$$

выполняется автоматически, так как

$$(\mathcal{P}^{\,0},\tilde{\mathcal{P}}^{\,\prime})_0 = (\mathcal{P}^{\,0},\mathcal{P}^{\,\prime})_0 - (\mathcal{P}^{\,0},\mathcal{P}^{\,0})_0\frac{1}{(\mathcal{P}^{\,0},\mathcal{P}^{\,0})_0}(\mathcal{P}^{\,0},\mathcal{P}^{\,\prime})_0 = 0.$$

Это равенство можно понимать как соотношение ортогональности в смысле Мори [191] между новыми операторами $\tilde{\mathcal{P}}'$ и интегралами движения $\mathcal{P}^0$. В этом смысле переход от операторов $\mathcal{P}'$ к операторам $\tilde{\mathcal{P}}'$ означает ортогонализацию операторов $\mathcal{P}'$ по отношению к набору $\mathcal{P}^0$. Отметим, что если операторы $\mathcal{P}'$ с самого начала ортогональны к интегралам движения $\mathcal{P}^0$, т.е.

$$(\mathcal{P}', \mathcal{P}^0)_0 = 0,$$

то согласно формулам (4.156) – (4.158) получаем

$$\delta\mathcal{F}^0(t) = 0, \qquad \tilde{\mathcal{P}}' = \mathcal{P}'.$$

В этом случае исходная система уравнений с самого начала содержит только переменные $\delta\mathcal{F}'(t)$; $\delta\left\langle \mathcal{P}' \right\rangle^t$. Теперь разложение неравновесного статистического оператора принимает вид

$$\rho(t) = \rho_0 - \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int\limits_0^1 d\tau \Delta\tilde{\mathcal{P}}'(t_1 + i\hbar\beta\tau)\delta\mathcal{F}'(t + t_1) =$$

$$= \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau \Delta\tilde{\mathcal{P}}'(i\hbar\beta\tau)\delta\mathcal{F}'(t) + \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int\limits_0^1 d\tau \Delta\{\dot{\tilde{\mathcal{P}}}'(t_1 + i\hbar\beta\tau)\times$$
$$\times \delta\mathcal{F}'(t + t_1) + \tilde{\mathcal{P}}'(t_1 + i\hbar\beta\tau)\delta\dot{\mathcal{F}}'(t + t_1)\}. \tag{4.159}$$

Отклонения $\delta\mathcal{F}'(t)$ и $\delta\left\langle \tilde{\mathcal{P}}' \right\rangle^t$ связаны теперь соотношением

$$\delta\left\langle \tilde{\mathcal{P}}' \right\rangle^t = -(\tilde{\mathcal{P}}', \tilde{\mathcal{P}}')_0\, \delta\mathcal{F}'(t), \tag{4.160}$$

$$(\tilde{\mathcal{P}}', \tilde{\mathcal{P}}')_0 = (\mathcal{P}', \mathcal{P}')_0 - (\mathcal{P}', \mathcal{P}^0)_0 \frac{1}{(\mathcal{P}^0, \mathcal{P}^0)_0} (\mathcal{P}^0, \mathcal{P}')_0. \tag{4.161}$$

Дальнейшая процедура построения линейных уравнений, приведенная в разделе 2.2, остается без изменений, так что мы получаем вместо уравнений (4.73), (4.74)

$$i\omega\delta\mathcal{F}'(\omega) = L'^{(\mathcal{F})}(\omega_+)\delta\mathcal{F}'(\omega), \tag{4.162}$$

$$i\omega\delta\left\langle \tilde{\mathcal{P}}' \right\rangle^\omega = L'^{(\mathcal{P})}(\omega_+) \left\langle \tilde{\mathcal{P}}' \right\rangle^\omega, \tag{4.163}$$

причем

$$L'^{(\mathcal{F})}(\omega_+) = \frac{1}{(\tilde{\mathcal{P}}', \tilde{\mathcal{P}}')_0} L'^{(\mathcal{P})}(\omega_+)(\tilde{\mathcal{P}}', \tilde{\mathcal{P}}')_0, \tag{4.164}$$

а матрица $L'^{(\mathcal{F})}(\omega_+)$ дается формулами (4.82) – (4.84)с заменой операторов $\mathcal{P}$ на $\tilde{\mathcal{P}}'$, например

$$L'^{(\mathcal{F})}(\omega_+) = \frac{1}{(\tilde{\mathcal{P}}', \tilde{\mathcal{P}}')_0}\{(\tilde{\mathcal{P}}', \dot{\tilde{\mathcal{P}}}')_0 + (\dot{\tilde{\mathcal{P}}}', \dot{\tilde{\mathcal{P}}}')_0^{\omega_+} - \\ - (\dot{\tilde{\mathcal{P}}}', \tilde{\mathcal{P}}')_0^{\omega_+} \frac{1}{(\tilde{\mathcal{P}}', \tilde{\mathcal{P}}')_0^{\omega_+}} (\tilde{\mathcal{P}}', \dot{\tilde{\mathcal{P}}}')_0^{\omega_+}\}. \tag{4.165}$$

Уравнения (4.162), (4.163) представляют собой эквивалентный способ записи расширенной системы уравнений (4.73), (4.74). Следует отметить, что в случае ортогональности между операторами $\mathcal{P}'$ и $\mathcal{P}^0$ уравнения (4.162), (4.163) переходят в уравнения (4.73) и (4.74) соответственно. В противном случае нужно пользоваться уравнениями (4.162), (4.163).

Марковский предел макроскопических линейных уравнений. Формула для затухания

Как говорилось выше, в пренебрежении запаздыванием макроскопические уравнения (4.73), (4.74) записываются в виде

$$i\omega\delta\mathcal{F}(\omega) = L^{(\mathcal{F})}\,\delta\mathcal{F}(\omega), \tag{4.166}$$

$$i\omega\delta\,\langle\mathcal{P}\rangle^{\omega} = L^{(\mathcal{P})}\,\delta\,\langle\mathcal{P}\rangle^{\omega}\,, \tag{4.167}$$

или во временном представлении

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\mathcal{F}(t) = -L^{(\mathcal{F})}\,\delta\mathcal{F}(t), \tag{4.168}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\,\langle\mathcal{P}\rangle^{t} = -L^{(\mathcal{P})}\,\delta\,\langle\mathcal{P}\rangle^{t}\,, \tag{4.169}$$

где

$$L^{(\mathcal{F})} = L^{(\mathcal{F})}(0_+), \qquad L^{(\mathcal{P})} = L^{(\mathcal{P})}(0_+) \tag{4.170}$$

суть матрицы кинетических коэффициентов (4.82)– (4.84), взятые при $\omega = 0$, например

$$L^{(\mathcal{F})}(0_+) = \frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0}\{(\mathcal{P}, \dot{\mathcal{P}})_0 + (\dot{\mathcal{P}}, \dot{\mathcal{P}})_0^{0+} - (\dot{\mathcal{P}}, \mathcal{P})_0^{0+} \frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0^{0+}} (\mathcal{P}, \dot{\mathcal{P}})_0^{0+}\}, \tag{4.171}$$

$$L^{(\mathcal{P})}(0_+) = (\mathcal{P}, \mathcal{P})_0\, L^{(\mathcal{F})}(0_+) \frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0}. \tag{4.172}$$

Предположим, что корреляционные функции

$$(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0^{0+} = \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} (\mathcal{P}, \mathcal{P}(t))_0$$

существуют и конечны. Покажем, что при этом в выражении (4.171)

$$(\mathcal{P}, \dot{\mathcal{P}})_0 + (\dot{\mathcal{P}}, \dot{\mathcal{P}})_0^{0+} = 0. \tag{4.173}$$

Действительно, интегрируя по частям, имеем

$$\begin{aligned}(\dot{\mathcal{P}}, \dot{\mathcal{P}})_0^{0+} = (\mathcal{P}, \dot{\mathcal{P}})_0 - \varepsilon(\dot{\mathcal{P}}, \mathcal{P})_0^{0+} = -(\mathcal{P}, \dot{\mathcal{P}})_0 + \varepsilon(\mathcal{P}, \dot{\mathcal{P}})_0^{0+} = \\ = -(\mathcal{P}, \dot{\mathcal{P}})_0 + \varepsilon(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0 = \varepsilon^2 (\mathcal{P}, \mathcal{P})_0^{0+}.\end{aligned} \tag{4.174}$$

Поскольку

$$\lim_{\to +0} \varepsilon(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0 = 0, \qquad \lim_{\to +0} \varepsilon^2 (\mathcal{P}, \mathcal{P})_0^{0+} = 0, \tag{4.175}$$

то мы приходим к равенству (4.173). Выполняя аналогичные преобразования в последнем члене формулы (4.171), находим, что

$$-(\dot{\mathcal{P}}, \mathcal{P})_0^{0+} \frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0^{0+}} (\mathcal{P}, \dot{\mathcal{P}})_0^{0+} = (\mathcal{P}, \mathcal{P})_0 \frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0^{0+}} (\mathcal{P}, \mathcal{P})_0. \tag{4.176}$$

Отсюда

$$L^{(\mathcal{F})} = \frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0^{0+}} (\mathcal{P}, \mathcal{P})_0, \qquad L^{(\mathcal{P})} = (\mathcal{P}, \mathcal{P})_0 \frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0^{0+}}. \tag{4.177}$$

Для выяснения физического смысла этих величин предположим, что корреляционная функция $(\mathcal{P}, \mathcal{P}(t))_0$ при $t < 0$ имеет следующий вид:

$$(\mathcal{P}, \mathcal{P}(t))_0 = (\mathcal{P}, \mathcal{P})_0\, e^{i\Omega t + \Gamma t}, \qquad t < 0 \tag{4.178}$$

т.е. осциллирует с частотой Ω и затухает во времени как $e^{\Gamma t}$. Тогда

$$(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0^{0+} = \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} (\mathcal{P}, \mathcal{P}(t))_0 = (\mathcal{P}, \mathcal{P})_0 \frac{1}{i\Omega + \Gamma + \varepsilon}. \tag{4.179}$$

Подставляя это выражение в формулы (4.177), получаем

$$L^{(\mathcal{F})} = i\Omega + \Gamma, \qquad L^{(\mathcal{P})} = (\mathcal{P},\mathcal{P})_0\,(i\Omega+\Gamma)\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}. \tag{4.180}$$

Таким образом, коэффициенты L (4.170) представляют собой комплексное затухание корреляционных функций (4.178). В общем случае $L^{(\mathcal{F})}(\omega_+)$ с точностью до постоянного слагаемого $(1/(\mathcal{P},\mathcal{P})_0)\cdot(\mathcal{P},\dot{\mathcal{P}})_0$ совпадает с массовым оператором запаздывающих двухвременных функций Грина $G(t-t_1)$, построенных по следующему правилу [70]:

$$G(t-t_1) = \theta(t-t_1)\,e^{-\varepsilon(t-t_1)}\,(\mathcal{P}(t),\mathcal{P}(t_1))_0,$$

$$\theta(t) = (\,1,\, t>0, \quad ;\, 0,\, t<0\,).$$

В связи с формулами (4.171), (4.173), (4.180) полезно обсудить выражения для средних потоков $\delta\left\langle\dot{\mathcal{P}}\right\rangle^{\omega}$ при $\omega = 0$.

Согласно определению (4.73)

$$\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}\,\delta\left\langle\dot{\mathcal{P}}\right\rangle^{\omega} = L^{(\mathcal{F})}(\omega_+)\,\delta\mathcal{F}(\omega), \tag{4.181}$$

так что

$$L^{(\mathcal{F})}(0_+) = \lim_{\omega\to 0}\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}\frac{\delta\left\langle\dot{\mathcal{P}}\right\rangle^{\omega}}{\delta\mathcal{F}(\omega)} = \frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}\frac{\delta\left\langle\dot{\mathcal{P}}\right\rangle^{0}}{\delta\mathcal{F}(0)} = i\Omega+\Gamma. \tag{4.182}$$

Статический предел выражения (4.182), равный выражению (4.171), содержит, как показано выше, только один ненулевой вклад – от последнего члена в фигурных скобках формулы (4.171). Этот член возникает при исключении частных производных по времени

$$\frac{\partial\delta\mathcal{F}(t)}{\partial t} = -\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}\delta\left\langle\dot{\mathcal{P}}\right\rangle^{t}$$

в разложении (4.53) неравновесного статистического оператора. При таком способе вычисления стационарное значение среднего потока есть предельное значение нестационарного. Если бы мы при выводе линейных уравнений сразу взяли стационарный предел разложения (4.53)

$$\rho = \rho_0 - \int_0^1 d\tau\Delta\mathcal{P}(i\hbar\beta\tau)\delta\mathcal{F}\,\rho_0 + \int_{-\infty}^{0} dt_1\,e^{\varepsilon t_1}\int_0^1 d\tau\Delta\dot{\mathcal{P}}(t_1+i\hbar\beta\tau)\delta\mathcal{F}\,\rho_0, \tag{4.183}$$

т.е. положили бы $\delta\dot{\mathcal{F}} = 0$ в (4.53), то для коэффициента $L^{(\mathcal{F})}(0_+)$ вместо формулы (4.171) получилось бы выражение

$$L^{(\mathcal{F})}(0_+) = \frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}\{(\mathcal{P},\dot{\mathcal{P}})_0 + (\dot{\mathcal{P}},\dot{\mathcal{P}})_0^{0_+}\}, \tag{4.184}$$

которое равно нулю в силу соотношения (4.173). Тогда вместо формулы (4.184) мы бы имели

$$L^{(\mathcal{F})}(0_+) = \frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}\frac{\delta\left\langle\dot{\mathcal{P}}\right\rangle^0}{\delta\mathcal{F}(0)} \equiv 0. \tag{4.185}$$

Этот результат показывает, что для получения правильных значений кинетических коэффициентов $L(\omega)$ при $\omega = 0$ нужно исходить из формул нестационарной теории (4.82) –(4.84), в которых следует положить $\omega = 0$.

Обсудим некоторые следствия формулы (4.173). Выражение (4.73) для кинетических коэффициентов $L^{(\mathcal{F})}(\omega_+)$ можно записать в следующем виде:

$$L^{(\mathcal{F})}(\omega_+) = \frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}\{(\mathcal{P},\dot{\mathcal{P}})_0 + ((1-\mathcal{P}(\omega_+))\dot{\mathcal{P}},\,(1-\mathcal{P}(\omega_+))\dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+}\}, \tag{4.186}$$

где $\mathcal{P}(\omega_+)$ – проекционный оператор, действующий согласно правилу

$$\mathcal{P}(\omega_+)\,A = (A,\mathcal{P})_0^{\omega_+}\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0^{\omega_+}}\,\mathcal{P}, \tag{4.187}$$

если A – произвольный оператор, а выражение (4.187) есть вектор-столбец, и

$$\mathcal{P}(\omega_+)\,A = \mathcal{P}\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0^{\omega_+}}(\mathcal{P},A)_0^{\omega_+} \tag{4.188}$$

если (4.188) есть вектор-строка.

Из этих определений видно, что

$$\mathcal{P}(\omega_+)\mathcal{P}(\omega_+)\,A = \mathcal{P}(\omega_+)\,A. \tag{4.189}$$

Можно сказать, что оператор $\mathcal{P}(\omega_+)$ проектирует произвольный оператор A на направление $\mathcal{P}$. В этом смысле выражение $\mathcal{P}(\omega_+)\dot{\mathcal{P}}$ можно интерпретировать как часть полной обобщенной силы $\dot{\mathcal{P}}$, действующей на величину $\mathcal{P}$ и взятой в направлении $\mathcal{P}$, а остаток $(1-\mathcal{P}(\omega_+))\dot{\mathcal{P}}$ есть ортогональная к ней добавка. Например, если набор операторов $\mathcal{P}$ представляет собой компоненты полного импульса системы $\vec{P}$, то $\dot{\vec{P}}$ есть компоненты оператора силы, действующей на систему. В этом случае средние значения

$$\left\langle \mathcal{P}(\omega_+)\,\dot{\vec{P}} \right\rangle^t, \qquad \left\langle (1-\mathcal{P}(\omega_+))\,\dot{\vec{P}} \right\rangle^t$$

действительно представляют собой разложение полной средней силы на две составляющие. Способ этого разбиения зависит от определения (4.187) проекционного оператора. Следует подчеркнуть,что эти операции не имеют ничего общего с обычным геометрическим проектированием в трехмерном пространстве. Проекционные операторы (4.187) и другие подобные им действуют в пространстве динамических переменных системы. Это просто удобный математический прием, который позволяет выделить из набора операторов $\dot{\mathcal{P}}$ линейную комбинацию операторов основного набора $\mathcal{P}$.

Корреляционная функция полных сил

$$(\dot{\mathcal{P}},\dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+} = \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{(\varepsilon - i\omega)t}(\dot{\mathcal{P}}\,\dot{\mathcal{P}}(t))_0$$

разбивается на сумму корреляционных функций от составляющих $\mathcal{P}(\omega_+)\,\dot{\mathcal{P}}$ и $(1-\mathcal{P}(\omega_+)\,\dot{\mathcal{P}}$:

$$(\dot{\mathcal{P}},\dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+} = (\mathcal{P}(\omega_+)\,\dot{\mathcal{P}},\mathcal{P}(\omega_+)\,\dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+} + ((1-\mathcal{P}(\omega_+))\,\dot{\mathcal{P}},(1-\mathcal{P}(\omega_+))\,\dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+}. \tag{4.190}$$

Действительно, по определению (4.187),(4.188) имеем

$$\begin{aligned}&(\mathcal{P}(\omega_+)\,\dot{\mathcal{P}},(1-\mathcal{P}(\omega_+))\,\dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+} = \\ &\qquad = (\dot{\mathcal{P}},\mathcal{P})_0^{\omega_+}\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0^{\omega_+}}\{(\mathcal{P},\dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+} - (\mathcal{P},\mathcal{P})_0^{\omega_+}\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0^{\omega_+}}(\mathcal{P},\dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+}\} \equiv 0,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&((1-\mathcal{P}(\omega_+))\,\dot{\mathcal{P}},\mathcal{P}(\omega_+)\,\dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+} = \\ &\qquad = \{(\dot{\mathcal{P}},\mathcal{P})_0^{\omega_+} - (\dot{\mathcal{P}},\mathcal{P})_0^{\omega_+}\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0^{\omega_+}}(\mathcal{P},\mathcal{P})_0^{\omega_+}\}\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0^{\omega_+}}(\mathcal{P},\dot{\mathcal{P}})_0^{\omega_+}\} \equiv 0.\end{aligned}$$

Согласно формуле (4.166) выражение

$$\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}(\mathcal{P},\dot{\mathcal{P}})_0\,\delta\mathcal{F}(\omega)$$

можно интерпретировать как прецессию величины $\delta\mathcal{F}(\omega)$ с некоторыми постоянными частотами. Обозначим

$$\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}(\mathcal{P},\dot{\mathcal{P}})_0 \equiv i\Omega_0 \tag{4.191}$$

(см. также работы Мори [190]). Тогда формула (4.186) при $\omega = 0$ примет вид

$$L^{(\mathcal{F})} = L^{(\mathcal{F})}(0_+) = i\Omega_0 + \frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}\{((1-\mathcal{P}(\omega_+))\dot{\mathcal{P}},(1-\mathcal{P}(\omega_+))\dot{\mathcal{P}})_0^{0_+} = i\Omega + \Gamma, \tag{4.192}$$

где частота Ω и затухание Γ равны, соответственно

$$\Omega = \Omega_0 + Im\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}((1-\mathcal{P}(\omega_+))\dot{\mathcal{P}},(1-\mathcal{P}(\omega_+))\dot{\mathcal{P}})_0^{0_+}, \tag{4.193}$$

$$\begin{aligned}\Gamma = {} & Re\,\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}((1-\mathcal{P}(\omega_+))\dot{\mathcal{P}},(1-\mathcal{P}(\omega_+))\dot{\mathcal{P}})_0^{0_+} = \\ = {} & Re\,\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}\{(\dot{\mathcal{P}},\dot{\mathcal{P}})_0^{0_+} - (\dot{\mathcal{P}},\mathcal{P})_0^{0_+}\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0^{0_+}}(\mathcal{P},\dot{\mathcal{P}})_0^{0_+}\}.\end{aligned} \tag{4.194}$$

Согласно формуле (4.169)

$$Re\,\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}(\dot{\mathcal{P}},\dot{\mathcal{P}})_0^{0_+} = Re\,\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}\int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t}(\dot{\mathcal{P}},\ \dot{\mathcal{P}}(t))_0 = 0. \tag{4.195}$$

Из представленных выше результатов можно сделать ряд заключений о поведении временных корреляционных функций

$$\begin{aligned} J(t) &= Re\,\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}(\dot{\mathcal{P}},e^{itL}\dot{\mathcal{P}})_0 = Re\,\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}(\dot{\mathcal{P}},\dot{\mathcal{P}}(t))_0, \\ J_\perp(t) &= Re\,\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}((1-\mathcal{P}(0_+))\dot{\mathcal{P}},e^{itL}(1-\mathcal{P}(0_+))\dot{\mathcal{P}})_0, \\ J_\parallel(t) &= Re\,\frac{1}{(\mathcal{P},\mathcal{P})_0}(\mathcal{P}(0_+)\dot{\mathcal{P}},e^{itL}\mathcal{P}(0_+)\dot{\mathcal{P}})_0. \end{aligned} \tag{4.196}$$

Будем называть $J_\parallel(t)$ и $J_\perp(t)$ продольной и поперечной корреляционными функциями соответственно. Поскольку выражение (4.194) конечно, корреляционная функция $J_\perp(t)$ быстро затухает со временем, так что интеграл

$$\int_{-t}^{0} dt e^{\varepsilon t} J_\perp(t)$$

при $t \to -\infty$ сходится к постоянной величине Γ (4.194), или, как принято говорить в таких случаях, имеет плато [177, 204]. Другими словами, если τ_c есть характерное время затухания корреляционной функции ортогональных сил $J_\perp(t)$, то

$$\Gamma = \lim_{t \to -\infty} \int_{-t}^{0} dt e^{\varepsilon t} J_\perp(t) \simeq \int_{-\tau_c}^{0} dt e^{\varepsilon t} J_\perp(t). \tag{4.197}$$

В то же время, из определений (4.190), (4.196) и формулы (4.195) следует, что

$$\lim_{t \to -\infty} \int_{-t}^{0} dt e^{\varepsilon t} J(t) = \lim_{t \to -\infty} \int_{-t}^{0} dt e^{\varepsilon t} J_\perp(t) + \lim_{t \to -\infty} \int_{-t}^{0} dt e^{\varepsilon t} J_\parallel(t) = 0, \tag{4.198}$$

т.е. вклады в этот интеграл от продольной и поперечной корреляционных функций взаимно уничтожаются. Поскольку по определению (4.196) корреляционная функция

$$\begin{aligned} J_\parallel(t) = (\mathcal{P}(0_+)\dot{\mathcal{P}}, e^{itL}\mathcal{P}(0_+)\dot{\mathcal{P}})_0 = \\ = (\dot{\mathcal{P}}, \mathcal{P})_0^{0_+} \frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0^{0_+}} (\mathcal{P}, \mathcal{P}(t))_0 \frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0^{0_+}} (\mathcal{P}, \dot{\mathcal{P}})_0^{0_+} \end{aligned} \tag{4.199}$$

затухает во времени как $(\mathcal{P}, \mathcal{P}(t))_0 \sim \exp(\Gamma t)$, $t < 0$, то согласно формулам (4.197) и (4.200) интеграл

$$\int_{-t}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, J_\parallel(t)$$

сходится к постоянному значению, равному $-\Gamma$, за время порядка $1/\Gamma$, т.е.

$$-\Gamma = \int_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, J_\parallel(t) \simeq \int_{-1/\Gamma}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, J_\parallel(t). \tag{4.200}$$

Поскольку мы интересуемся динамикой макроскопических переменных $\delta \langle \mathcal{P} \rangle^t$, медленно затухающих во времени, то согласно уравнению (4.167), величина $1/\Gamma$ есть время жизни макроскопических переменных $\delta \langle \mathcal{P} \rangle^t$. Все остальные макроскопические средние затухают на гораздо более коротких временах. Например, для случая газа средней плотности $1/\Gamma$ есть время свободного пробега частиц, а τ_c представляет собой время порядка длительности столкновения. В пределе $\tau_c \to 0$ действующие на частицы газа силы, возникающие при столкновении частиц друг с другом или с рассеивающими центрами, представляют собой мгновенные случайные толчки, так что мы должны иметь $J_\perp \sim \delta(t)$. В общем случае

$$1/\Gamma >> \tau_c, \tag{4.201}$$

так что ширина поперечной корреляционной функции $J_\perp(t)$ гораздо меньше ширины продольной корреляционной функции $J_\parallel(t)$. Типичная зависимость корреляционной функции $J(t)$ от времени должна содержать узкий максимум с шириной порядка τ_c при малых $t \sim \tau_c$ (область преобладания вклада поперечных сил), затем $J(t)$ должна менять знак и достигает минимума с шириной порядка $1/\Gamma$ при $t \sim 1/\Gamma$ (область доминирования продольных сил) и далее стремится к нулю со стороны отрицательных значений как $\exp(\Gamma t)$.

Из сказанного выше ясно, что интеграл по времени от корреляционной функции полных сил

$$\int_{-t}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, J(t)$$

должен иметь максимум при некотором t_{max}

$$-\frac{1}{\Gamma} < t_{max} < -\tau_c$$

и далее стремится к нулю со стороны положительных значений как $\exp(\Gamma t)$, $t < 0$. Очевидно, что можно найти такое τ_0, что значение этого интеграла при $t = -\tau_0$ будет равно Γ :

$$\int_{-\tau_0}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, J(t) \simeq \int_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, J_\perp(t) = \Gamma. \tag{4.202}$$

В результате мы имеем следующую формулу для затухания Γ:

$$\Gamma = \int\limits_{-\tau_0}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, J(t) = Re\, \frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0} \int\limits_{-\tau_0}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, (\dot{\mathcal{P}}, \dot{\mathcal{P}}(t))_0, \qquad \tau_c < \tau_0 < 1/\Gamma. \tag{4.203}$$

Если $\tau_0 \to \infty$, то затухание (4.203) обращается в нуль. В работе [177] это было показано на примерах коэффициента трения и электропроводности. Формула типа (4.203) для коэффициента трения броуновской частицы была получена впервые Кирквудом [169].

До сих пор речь шла о точных значениях кинетических коэффициентов и затухания Γ. В решении практических задач затухание вычисляется обычно с помощью теории возмущений по тому или иному малому параметру. При этом часто оказывается, что в формуле (4.194) разложение корреляционных функций $(\dot{\mathcal{P}}, \dot{\mathcal{P}})_0^{0+}$ и второго члена в фигурных скобках формулы (4.194) начинается с членов разных порядков. Например, в случае прямого разложения Γ по степеням взаимодействия в системах со слабым взаимодействием λV обычно

$$(\dot{\mathcal{P}}, \dot{\mathcal{P}}(t))_0^{0+} \sim \lambda^2, \quad (\dot{\mathcal{P}}, \mathcal{P})_0^{0+} \frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0^{0+}} (\mathcal{P}, \dot{\mathcal{P}})_0^{0+} \sim \lambda^4,$$

так что с точностью до членов второго порядка по взаимодействию

$$\Gamma \simeq Re \frac{1}{(\mathcal{P}, \mathcal{P})_0} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} (\dot{\mathcal{P}},\, \dot{\mathcal{P}}(t))_0. \tag{4.204}$$

Эта формула для затухания часто встречается в приложениях (см., например, [61, 76]). Далее мы рассмотрим ряд простых примеров построения линейных релаксационных уравнений. Решение каждой из этих задач можно получить подставляя соответствующие операторы $\mathcal{P}$ и функции $\delta\mathcal{F}(t)$, $\delta \langle \mathcal{P} \rangle^t$ в уравнения общей теории. Мы полагаем, однако, что изложение полного решения этих задач более полезно как в смысле вывода явных выражений для конкретных кинетических коэффициентов, так и для лучшего понимания самого метода.

Глава 5

Теория отклика равновесных и неравновесных систем на внешние возмущения

5.1. Обобщенная формулировка задачи линейного отклика на механическое возмущение

Хорошо известно, что при малых отклонениях от термодинамического равновесия в линейном приближении по внешним силам механического или термического типа можно построить точные замкнутые выражения для кинетических коэффициентов в виде временных корреляционных функций по равновесному распределению системы (флуктуационно-диссипационная теорема). Выражения такого типа впервые были получены Н.Н. Боголюбовым и Н.М. Крыловым для коэффициентов уравнения Фоккера – Планка [15], Кирквудом для коэффициента трения броуновской частицы [169], и Кэлленом и Велтоном [140], исследовавшими связь равновесных флуктуаций с кинетическими коэффициентами линейной теории неравновесных процессов. Наиболее общие и универсальные выражения для кинетических коэффициентов, определяющих линейный отклик неравновесной системы через равновесные корреляционные функции, были получены в работах Кубо с сотрудниками [173, 176, 177]. Теория линейного отклика равновесных систем тесно связана с формализмом коммутаторных функций Грина, поскольку кинетические коэффициенты линейной теории непосредственно выражаются через запаздывающие функции Грина, Н.Н. Боголюбова и С.В. Тябликова [17, 37, 39, 117]. Эта связь дает возможность получить целый ряд общих соотношений для кинетических коэффициентов и использовать при их непосредственном вычислении хорошо разработанные методы построения и решения цепочек уравнений для функций Грина. Кроме того, можно пользоваться методами квантовой теории поля при построении разложений адмиттанса по тому или иному малому параметру. Известно, однако, что эта техника описывает реакцию системы, изолированной от термостата. Поэтому, в частности, выражения для статических адмиттансов, полученные в этой теории, отличаются от тех, которые можно получить методами равновесной статистической термодинамики [177].

В настоящей главе рассмотрим теорию линейного отклика для систем, находящихся в термостате. Этот отклик автоматически учитывает вклад индуцированных внешним полем термических возмущений и в квазистатической области переходит в выражения для статического изотермического отклика. Математическое различие между модификациями теории линейного отклика обусловлено различием в граничных условиях для неравновесного статистического оператора, которые имеют место в изолированной системе и системе в термостате. Принятый в теории функций Грина метод частичного суммирования рядов теории возмущений (метод массового оператора) фиксирует алгебраическую структуру функций Грина для линейного адмиттанса. Эта структура, однако, не является единственно возможной, а в ряде случаев не согласуется с феноменологической структурой адмиттанса. Поэтому представляет интерес развить новый алгоритм вычисления адмиттансов, использующий цепочки уравнений для специальной разновидности функций Грина. Этот алгоритм применим как к изолированным системам, так и к системам в термостате и основан на раздельном вычислении статической и динамической частей отклика. Таким путем можно получить правильную алгебраическую структуру адмиттанса в тех случаях, когда это не удается сделать с помощью коммутаторных функций Грина. Проиллюстрируем применение данного метода на примере вычисления продольной и поперечной компонент магнитной восприимчивости системы спинов и электропроводности в переменном электрическом поле

Линейный отклик на механическое возмущение

Пусть на систему с гамильтонианом H накладывается механическое возмущение

$$H_f(t) = -A\,F(t),$$

где A– некоторый оператор, а F– напряженность поля внешних сил. Под влиянием этого возмущения возникает неравновесное состояние системы, которое описывается неравновесным статическим оператором $\rho(t)$. Строго говоря, механическое возмущение системы индуцирует в ней возмущения термического типа, соответствующие неявной зависимости $\rho(t)$ от $F(t)$ через некоторый набор макроскопических переменных $\langle\mathcal{P}\rangle^t = \mathrm{Sp}\,\rho(t)\,\mathcal{P}$. В этом случае макроскопическое состояние системы можно оценить с помощью квазиравновесного распределения

$$\rho_q(t) = e^{-\Phi-\mathcal{P}\mathcal{F}(t)}, \qquad \Phi = \ln\,\mathrm{Sp}\;e^{-\mathcal{P}\mathcal{F}(t)}, \tag{5.1}$$

где $\mathcal{F}(t)$– термодинамические силы, сопряженные переменным

$$\langle\mathcal{P}\rangle^t \;=\; \mathrm{Sp}\,\rho(t)\,\mathcal{P} \;=\; \mathrm{Sp}\;\mathcal{P}\rho_q(t).$$

Согласно методу неравновесного статистического оператора выражение для $\rho(t)$, учитывающего индуцированные термические возмущения, представляет собой частное решение уравнения Лиувилля с граничным условием совпадения операторов $\rho(t)$ и $\rho_q(t)$ в бесконечно удаленном прошлом (запаздывающее решение) или бесконечно удаленном будущем (опережающее решение). Для краткости ограничимся рассмотрением только решения запаздывающего типа. Представим граничное условие в удобном для нас виде

$$e^{it_1L}\,(\rho(t+t_1) - \rho_q(t+t_1)\,)_{t_1\to-\infty} \quad \to 0, \tag{5.2}$$

где $L = L(t) - L_f(t)$– оператор Лиувилля свободной системы, причем для произвольного оператора B

$$iLB = (i\hbar)^{-1}[B,\,H] \equiv \dot{B}, \quad iL(t)B = (i\hbar)^{-1}[B,\,H + H_f(t)],$$
$$iL_f(t)B = (i\hbar)^{-1}[B,\,H_f(t)].$$

Пусть возмущение H_f является малым. Очевидно, что в этом случае $\rho(t)$ мало отличается от равновесного распределения ρ_0 при температуре $T = \beta^{-1}$:

$$\rho_0 = e^{\beta(\Omega-H+\mu N)} \equiv\; e^{-S_0}, \tag{5.3}$$

где μ – химический потенциал, а N – оператор числа частиц.

Будем искать выражение для линейного отклика

$$\Delta \langle B\rangle^t = \langle B\rangle^t - \langle B\rangle_0\,, \quad \langle\ldots\rangle_0 = \mathrm{Sp}(\ldots\rho_0),$$

учитывающего вклад индуцированных термических возмущений. Согласно методу неравновесного статистического оператора, учет граничных условий (5.2) к уравнению Лиувилля эквивалентен решению уравнения Лиувилля с бесконечно малыми источниками

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL(t)\right)\rho(t) = -\varepsilon(\rho(t) - \rho_q(t)), \quad \varepsilon \to +0, \tag{5.4}$$

которые можно интерпретировать как интеграл столкновений выделенной системы с ее окружением. Таким образом, в отличие от теории Кубо [173] излагаемая теория отклика соответствует системам, *находящимся в контакте с термостатом.* Этот контакт учитывается идеализированным условным образом. Взаимодействие с термостатом считается исчезающе малым ($\varepsilon \to +0$, причем этот предел вычисляется после термодинамического предела в выражениях для средних). Оказывается, что этого достаточно для получения необратимых во времени уравнений и учета хаотизирующего влияния термостата на систему. Действительно, как показано нами выше, бесконечно малый источник в (5.4) не инвариантен по отношению к инверсии времени, при этом квазиравновесное распределение $\rho_q(t)$ можно рассматривать как распределение, к которому стремится неравновесный статистический оператор $\rho(t)$ за счет контакта с термостатом.

Выше мы показали, что выражение (5.4) можно преобразовать в интегральное уравнение следующего вида:

$$\rho(t) = \rho^0(t) - i\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\, L_f(t+t_1)\,\rho(t+t_1), \tag{5.5}$$

$$\rho^0(t) = \varepsilon\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\rho_q(t+t_1) =$$

$$= \rho_q(t) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\rho_q(t+t_1), \tag{5.6}$$

Наша задача – получить решение уравнения (5.5), линейное по $\mathcal{F}(t)$. Для этого линеаризуем оператор $\rho^0(t)$ (5.6) по отклонениям $\delta\mathcal{F}(t) = \mathcal{F}(t) - \mathcal{F}_0$ термодинамических сил от их равновесных значений и найдем линейную связь между $\delta\mathcal{F}(t)$ и внешней силой $\mathcal{F}(t)$. Согласно (5.1) имеем

$$\begin{gathered} -\ln\rho_q(t) = S_0 + \delta\Phi + \mathcal{P}\delta\mathcal{F}(t) = S_0 + \Delta\mathcal{P}\delta\mathcal{F}(t), \\ \Delta\mathcal{P} = \mathcal{P} - \langle\mathcal{P}\rangle_0\,, \quad S_0 = \beta(H - \mu N - \Omega). \end{gathered} \tag{5.7}$$

Здесь мы использовали соотношение $\delta\Phi = -\langle\mathcal{P}\rangle_0\,\delta F(t)$. Далее

$$\rho_q(t) = \rho_0 - i\int\limits_0^1 d\tau\,\rho_0^\tau\,\Delta\mathcal{P}\delta\mathcal{F}(t)\,\rho_0^{1-\tau} + \ldots\ . \tag{5.8}$$

Учитывая, что согласно формуле (5.3)

$$\rho_0^\tau A\rho^{-\tau} \equiv e^{-\beta\hbar\tau L}A = A(i\hbar\beta\tau),$$

имеем

$$\rho_q = \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau\,\Delta\mathcal{P}(i\hbar\beta\tau)\delta\mathcal{F}(t)\,\rho_0 + \ldots\ . \tag{5.9}$$

Теперь оператор $\rho^0(t)$ (5.6) принимает вид

$$\begin{aligned} \rho^0(t) = \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau\,\Delta\mathcal{P}(i\hbar\beta\tau)\delta\mathcal{F}(t)\,\rho_0 + \\ + \int\limits_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1}\int\limits_0^1 d\tau\,\{\Delta\dot{\mathcal{P}}(t_1 + i\hbar\beta\tau)\delta\mathcal{F}(t+t_1) + \\ + \Delta\mathcal{P}(t_1 + i\hbar\beta\tau)\delta\dot{\mathcal{F}}(t+t_1)\}\,\rho_0 + \ldots . \end{aligned} \tag{5.10}$$

Наконец, замечая, что второй член формулы (5.5) содержит поле $\mathcal{F}(t)$ линейно, и заменив в нем $\rho(t+t_1)$ на ρ_0, получаем линейную поправку к неравновесному статистическому оператору в следующем виде:

$$
\Delta\rho(t) = \rho(t) - \rho_0 = -\int_0^1 d\tau\,\Delta\mathcal{P}(i\hbar\beta\tau)\delta\mathcal{F}(t)\,\rho_0 +
$$

$$
+\int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1}\int_0^1 d\tau\,\{\Delta\dot{\mathcal{P}}(t_1+i\hbar\beta\tau)\delta\mathcal{F}(t+t_1)+
$$

$$
+\Delta\mathcal{P}(t_1+i\hbar\beta\tau)\delta\dot{\mathcal{F}}(t+t_1)+\Delta\dot{A}(t_1+i\hbar\beta\tau)\beta\mathcal{F}(t+t_1)\}\,\rho_0. \qquad (5.11)
$$

Последнее слагаемое в фигурной скобке (5.11) получено из линейной части интегрального члена формулы (5.5) следующим образом:

$$
-i\int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L} L_f(t+t_1)\rho_0 \equiv \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L}\,\frac{1}{i\hbar}[A,\,\rho_0]\,\mathcal{F}(t+t_1) =
$$

$$
= -\int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1}\int_0^1 d\tau\,\beta\,\Delta\dot{A}(t_1+i\hbar\beta\tau)\,\mathcal{F}(t+t_1)\,\rho_0, \qquad (5.12)
$$

где мы применили тождество Кубо

$$
[A,\rho_0] \,=\, -i\hbar\beta\int_0^1 d\tau\,\dot{A}(i\hbar\beta\tau)\,\rho_0.
$$

Введем корреляционные функции

$$
(B,\,A) = \int_0^1 d\tau\,\left\langle B,\,A(i\hbar\beta\tau) - \langle A\rangle_0\right\rangle_0 = \int_0^1 d\tau\,\langle\Delta B,\,\Delta A(i\hbar\beta\tau)\rangle_0 =
$$

$$
= \int_0^1 d\tau\,\left(\langle B\,A(i\hbar\beta\tau)\rangle_0 - \langle B\rangle_0\,\langle A\rangle_0\right). \qquad (5.13)
$$

В терминах этих корреляционных функций отклик $\Delta\langle\mathcal{P}\rangle^t = \mathrm{Sp}\;\mathcal{P}\Delta\rho(t)$ имеет вид

$$
\Delta\langle\mathcal{P}\rangle^t = \mathrm{Sp}\;\mathcal{P}\Delta\rho(t) = \mathrm{Sp}\,\mathcal{P}(\rho_q(t)-\rho_0) = -(\mathcal{P},\,\mathcal{P})\,\delta\mathcal{F}(t), \qquad (5.14)
$$

где вместо функций $\delta\mathcal{F}(t)$ нужно подставить их выражения через внешнюю силу $F(t)$. Указанная связь $\delta\mathcal{F}(t)$ и $F(t)$ получается сразу, если усреднить оператор $\mathcal{P}$ по распределению (5.11) и принять во внимание формулу (5.14). Имеем

$$\int_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\{(\mathcal{P},\, \dot{\mathcal{P}}(t_1))\,\delta\mathcal{F}(t+t_1) + (\mathcal{P},\, \mathcal{P}(t_1))\delta\dot{\mathcal{F}}(t+t_1)+ \\ + (\mathcal{P},\, \dot{A}(t_1))\,\beta\mathcal{F}(t+t_1)\} = 0. \quad (5.15)$$

Разложим теперь все величины в интегралы Фурье по времени. Тогда из (5.15) получаем

$$\delta\mathcal{F}(\omega) = -\beta[G_{\mathcal{P}\dot{\mathcal{P}}}(-\omega)\, + i\omega G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(-\omega)]^{-1}G_{\mathcal{P}\dot{A}}(-\omega)\mathcal{F}(\omega), \quad (5.16)$$

где $G_{BA}(\omega)$– фурье-образы временных корреляционных функций, имеющие вид

$$G_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{0} dte^{(\varepsilon - i\omega)t}\,(B,\, A(t)),\, \varepsilon \to +0. \quad (5.17)$$

Используя формулу (5.11), запишем выражение для линейного отклика $\Delta\left\langle B\right\rangle^{\omega}$, соответствующего произвольному оператору B, не совпадающему с $\mathcal{P}$:

$$\Delta\left\langle B\right\rangle^{\omega} = -[(B,\mathcal{P}) - G_{B\dot{\mathcal{P}}}(-\omega)\, - i\omega G_{B\mathcal{P}}(-\omega)]\delta\mathcal{F}(\omega) + \beta G_{B\dot{A}}(-\omega)\mathcal{F}(\omega). \quad (5.18)$$

Подставляя сюда выражение (5.16), получаем окончательно

$$\Delta\left\langle B\right\rangle^{\omega} = \chi_{BA}(-\omega)\mathcal{F}(\omega), \quad (5.19)$$

где $\chi_{BA}(\omega)$ – обобщенный линейный адмиттанс, учитывающий вклад линейных по внешнему полю термических возмущений;

$$\chi_{BA}(\omega) = \beta\,[(B,\mathcal{P}) - G_{\mathcal{P}\dot{\mathcal{P}}}(\omega) + \\ + i\omega G_{B\mathcal{P}}(\omega)\,][G_{\mathcal{P}\dot{\mathcal{P}}}(\omega) - i\omega G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(\omega)\,]^{-1}G_{\mathcal{P}\dot{A}}(\omega) + \beta G_{\mathcal{P}\dot{A}}(\omega) \quad (5.20)$$

или

$$\chi_{BA}(\omega) = \beta\varepsilon G_{B\mathcal{P}}(\omega)\,[(\mathcal{P},\mathcal{P}) - \varepsilon G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(\omega)\,]^{-1}G_{\mathcal{P}\dot{A}}(\omega) + \beta G_{B\dot{A}}(\omega). \quad (5.21)$$

Для получения адмиттанса при $B = \mathcal{P}$ следует подставить (5.16) в формулу (5.14), что дает

$$\chi_{\mathcal{P}A}(\omega) = \beta(\mathcal{P}, \mathcal{P})\,[G_{\mathcal{P}\dot{\mathcal{P}}}(\omega) - i\omega G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(\omega)\,]^{-1} G_{\mathcal{P}\dot{A}}(\omega) \qquad (5.22)$$

или

$$\chi_{\mathcal{P}A}(\omega) = \beta(\mathcal{P}, \mathcal{P})\,[(\mathcal{P}, \mathcal{P}) - \varepsilon G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(\omega)\,]^{-1} G_{\mathcal{P}\dot{A}}(\omega) = \\ = \beta\varepsilon G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(\omega)[(\mathcal{P}, \mathcal{P}) - \varepsilon G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(\omega)\,]^{-1} G_{\mathcal{P}A}(\omega) + \beta G_{\mathcal{P}\dot{A}}(\omega). \qquad (5.23)$$

При записи формул (5.21) и (5.23) мы провели интегрирование функций типа $G_{B\dot{A}}(\omega)$ по частям

$$G_{B\dot{A}}(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{t(\varepsilon - i\omega)} \frac{d}{dt}(B,\, A(t)) = (B,\, A) - (\varepsilon - i\omega) G_{BA}(\omega). \qquad (5.24)$$

Из этих формул видно, что, несмотря на различие в способе вывода формул линейного отклика при $B = \mathcal{P}$ и $B \neq \mathcal{P}$, обусловленное особой ролью операторов $\mathcal{P}$ в излагаемой теории, окончательные результаты оказываются одинаковыми по структуре в обоих случаях. Таким образом, вычисление обобщенного адмиттанса сводится к вычислению ряда корреляционных функций типа (5.13) и (5.17), причем после вычисления шпуров нужно взять предел $\chi_{BA}(\omega)$ при $\varepsilon \to +0$. В связи с этим покажем, что функции $G_{BA}(\omega)$ имеют особенность при $\omega = 0$. Для этого рассмотрим

$$\lim_{\varepsilon \to +0} \varepsilon G_{BA}(\omega) = \lim_{\varepsilon \to +0} \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{t(\varepsilon - i\omega)} \int\limits_{0}^{1} d\tau \{\langle B\, A(t + i\hbar\beta\tau)\rangle_0 - \langle B\rangle_0 \langle A\rangle_0\}.$$

Разобьем операторы B и A на сумму $B^0 + B'$, $A^0 + A'$, где B^0, A^0– инвариантные части операторов B и A по отношению к полному гамильтониану H. Имеем, например, для оператора A

$$e^{itL} A^0 = A^0,\ \langle A\rangle_0 = \left\langle A^0\right\rangle_0,\ \langle A'\rangle_0 = \left\langle B^0\, A'\right\rangle_0 = 0. \qquad (5.25)$$

Тогда

$$G_{BA}(\omega) = \frac{1}{\varepsilon - i\omega}(B^0,\, A^0) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{(\varepsilon - i\omega)t} \int\limits_{0}^{1} d\tau\, \langle B',\, A'(t + i\hbar\beta\tau)\rangle_0\,. \qquad (5.26)$$

По теореме Абеля

$$\lim_{s\to+0} s\int\limits_{-\infty}^{0} dte^{st}\,(B', A'(t)) = \lim_{t\to-\infty}(B',\, A'(t)) = \langle B'\rangle_0\,\langle A'\rangle_0 = 0. \quad (5.27)$$

Здесь мы воспользовались принципом ослабления корреляций и соотношениями (5.25). Теперь из (5.26) получаем

$$\lim_{\varepsilon\to+0}\varepsilon\, G_{BA}(\omega) = \{(B^0, A^0),\ \omega = 0 \text{ или } 0,\ \omega \neq 0\}. \quad (5.28)$$

Из формул (5.26), (5.28) видно, что функция $G_{BA}(\omega)$ имеет особенность типа $1/\varepsilon$ при $\omega = 0$. Эта особенность играет центральную роль в нашей теории и определяет различие между модификациями теории линейного отклика. Существование этой особенности отмечалось в работе [137]. Такого же типа особенность имеется у спектральной плотности антикоммутаторных функций Грина, в то время как коммутаторные функции Грина аналитичны при $\omega = 0$. Отметим, что если оператор B не имеет диагональной части, т.е. $B^0 = \langle B\rangle_0 = 0$, то функция $G_{BA}(\omega)$ не имеет особенности при $\omega = 0$; в этом случае адмиттанс (5.20) или (5.22) совпадает с адмиттансом теории Кубо [173] при всех ω.

Теория Кубо и коммутаторные функции Грина

Теория линейного отклика Кубо [173] получается из теории, представленной в предыдущем разделе, если оператор $\rho_q(t)$ (5.1) заменить на равновесное распределение ρ_0. При этом источник в уравнении Лиувилля (5.4) принимает вид

$$-\varepsilon(\,\rho(t) - \rho_0\,), \qquad \varepsilon \to +0. \quad (5.29)$$

Выясним физический смысл этого источника. Параметр ε, входящий в уравнение есть обратное время релаксации системы при взаимодействии с термостатом. Следовательно, пределу $\varepsilon \to +0$ соответствует процесс отключения термостата от системы, причем в случае (5.4) такое отключение производится не сразу после наложения внешнего поля, а тогда, когда в системе под действием поля и взаимодействия с термостатом сформируется неравновесное состояние, определяемое набором макроскопических переменных $\langle\mathcal{P}\rangle^t$. В случае (5.29) отключение термостата происходит до того, как в системе успеют развиться индуцированные термические возмущения, и фактически мы имеем дело с действием поля на изолированную от термостата систему. Граничное условие теории Кубо состоит в том, что при $t \to -\infty$ система считается равновесной и изолированной от термостата. Поэтому одни и те же формулы для адмиттансов Кубо можно, вообще говоря, получить двумя путями: во-первых, с помощью уравнения Лиувилля (5.4) с источником (5.29) и, во-вторых, с помощью точного обратимого во времени уравнения Лиувилля для изолированной системы при адиабатически медленном включении внешнего поля. В работах Кубо [173] и в большинстве изложений его теории другими авторами она построена именно по второму способу. В целях дальнейших обсуждений кратко изложим эту теорию, пользуясь уравнением (5.4) с источником (5.29). При этом в интегральном уравнении (5.5)$\rho^0(t) \equiv \rho_0$, а вместо (5.11) получаем

$$\rho(t) - \rho_0 = -\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} \frac{1}{i\hbar} [A(t_1),\, \rho_0] \mathcal{F}(t + t_1), \tag{5.30}$$

или (с использованием тождества (5.1.))

$$\rho(t) - \rho_0 = \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int\limits_{0}^{1} d\tau\, \dot{A}(t_1 + i\hbar\beta\tau)\, \beta\, \mathcal{F}(t + t_1) \equiv$$
$$\equiv \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int\limits_{0}^{1} d\tau\, \Delta\dot{A}(t_1 + i\hbar\beta\tau)\, \beta\, \mathcal{F}(t + t_1). \tag{5.31}$$

Усредняя по распределениям (5.30), (5.31) оператор B и переходя далее к фурье-представлению во времени, получаем

$$\Delta \langle B \rangle^{\omega} = \chi^{K}_{BA}(-\omega)\mathcal{F}(\omega), \tag{5.32}$$

где адмиттанс теории Кубо $\chi^{K}_{BA}(\omega)$, в случаях (5.30) и (5.31) записывается в виде

$$\chi^{K}_{BA}(\omega) = -\frac{1}{i\hbar} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\varepsilon - i\omega)} \left\langle [B,\, A(t)] \right\rangle_0, \tag{5.33}$$

$$\chi^{K}_{BA}(\omega) = \beta \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\varepsilon - i\omega)} \left(B,\, \dot{A}(t)\right) \equiv \beta G_{B\dot{A}}(\omega) =$$
$$= \beta(B,\, A) + i\omega\beta G_{BA}(\omega) - \varepsilon G_{BA}(\omega). \tag{5.34}$$

Адмиттанс (5.33) можно связать с фурье-образом $\mathcal{G}_{BA}(\omega)$ двухвременной запаздывающей коммутаторной функции Грина

$$\mathcal{G}_{BA}(t) = \vartheta(-t)\, e^{\varepsilon t} \frac{1}{i\hbar} \langle [B,\, A(t)] \rangle_0 = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi}\, e^{i\omega t}\, \mathcal{G}_{BA}(\omega), \tag{5.35}$$

причем согласно (5.33) и (5.35), имеем

$$\mathcal{G}_{BA}(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\varepsilon - i\omega)} \frac{1}{i\hbar} \langle [B,\, A(t)] \rangle_0 = -\chi^K_{BA}(\omega). \tag{5.36}$$

Это соотношение дает возможность вычислить адмиттанс при помощи теории возмущений для функции Грина.

Дальнейший анализ проведем на примере вычисления $\mathcal{G}_{BA}(\omega)$ в задаче со слабым взаимодействием. Пусть

$$H + H_0 + V, \quad L + L_0 + L_V,$$

причем $iL_0\, A = i\omega_0\, A, \quad iL_V A \equiv \dot{A}_{(V)}$, где ω_0– некоторая постоянная частота, H_0– гамильтониан основного состояния, а V– малое взаимодействие. Тогда формальное решение цепочки уравнений для функции Грина (5.36) можно записать в виде

$$\mathcal{G}_{BA}(\omega) = -\chi^K_{BA}(\omega) = \frac{1}{i\hbar} \left[\mathcal{M}_{BA}(\omega) + \varepsilon - i(\omega - \omega_0)\right]^{-1} \langle [B,\, A] \rangle_0\,, \tag{5.37}$$

где $\mathcal{M}_{BA}(\omega) = \mathcal{G}^{(1)}_{BA}(\omega)\mathcal{G}^{-1}_{BA}(\omega)$ – массовый оператор для исходной функции Грина (5.36), а $\mathcal{G}^{(1)}_{BA}(\omega)$ – следующая функция Грина

$$\mathcal{G}^{(1)}_{BA}(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\varepsilon - i\omega)}\, \frac{1}{i\hbar} \left\langle [B,\, \dot{A}_{(V)}(t)] \right\rangle_0. \tag{5.38}$$

Массовый оператор можно разложить в ряд по взаимодействию с помощью хорошо известного алгоритма [117]. По отношению к адмиттансу $\chi^K_{BA}(\omega)$ эта процедура соответствует некоторому выборочному суммированию бесконечного ряда теории возмущений, причем алгоритм этого суммирования определяется алгебраической структурой выражения (5.37).

Найдем теперь статический предел $\chi^K_{BA}(0)$ адмиттанса Кубо. Полагая в (5.34) $\omega = 0$ и учитывая соотношения (5.28), получаем

$$\chi^K_{BA}(0) = \beta\,\{(B,\, A) - \lim_{\varepsilon\to+0} \varepsilon G_{BA}(0)\} = \\ = \beta\{(B,\, A) - (B^0,\, A^0)\} \equiv \beta(B,\, A)^K, \quad (5.39)$$

где $(B, A)^K$– корреляционные функции Кубо,

$$(B,\, A)^K = \int\limits_0^1 d\tau\, \left\langle B,\, A(i\hbar\beta\tau) - A^0\right\rangle_0 = \\ = \int\limits_0^1 d\tau\, \left\langle B - B^0,\, A(i\hbar\beta\tau) - A^0\right\rangle_0 = \int\limits_0^1 d\tau\, \{\langle B\, A(i\hbar\beta\tau)\rangle_0 - \left\langle B^0\, A^0\right\rangle_0\}). \quad (5.40)$$

В отличие от корреляционных функций $(B,\, A)$, где из каждого оператора вычитаются их равновесные средние значения, в (5.40) вычитаются диагональные части операторов. Равенство $(B,\, A) = (B,\, A)^K$ имеет место лишь в случае, когда $\left\langle B^0\, A^0\right\rangle_0 = \langle B\rangle_0 \langle A\rangle_0$ [173].

Отметим, что в терминах корреляционных функций (5.40) адмиттанс Кубо можно записать в виде

$$\chi^K_{BA}(\omega) = \beta\,(B,\, A)^K + i\omega\beta\, G^K_{BA}(\omega), \quad (5.41)$$

$$G^K_{BA}(\omega) = \int\limits_{-\infty}^0 dt\, e^{t(\varepsilon - i\omega)}(B,\, A(t))^K, \quad (5.42)$$

причем $\lim_{\varepsilon\to+0} \varepsilon G^K_{BA}(\omega) = 0$ при всех ω.

Формула (5.39) определяет статический адмиттанс изолированной системы. Статический изотермический адмиттанс $\chi_{BA}(\omega)$ для системы, находящейся в термостате, можно получить полагая, что при включении статического возмущения система находится в равновесии во внешнем поле $A\,F$. Тогда равновесное распределение $\rho_0(\mathfrak{F})$ зависит от полного гамильтониана системы $H - A\,F$, причем $\rho(F = 0) = \rho_0$, где ρ_0 есть равновесное распределение теории Кубо. Имеем, очевидно,

$$\chi_{BA}(0) = [\frac{\delta}{\delta F}\,\mathrm{Sp}\, B\rho_0(F)]_{F=0} = \beta\int\limits_0^1 d\tau\, \langle B,\, \Delta A(i\hbar\beta\tau)\rangle_0 \equiv \beta\,(B,\, A). \quad (5.43)$$

Таким образом, статический изотермический адмиттанс выражается через корреляционные функции (5.13) и, вообще говоря, отличается от адмиттанса Кубо. Согласно формулам (5.39) и (5.43)

$$\chi^K_{BA}(0) = \chi_{BA}(0) - \lim_{\varepsilon\to+0} \varepsilon\,\beta\, G_{BA}(0)\} = \chi_{BA}(0) - \beta\,(B^0,\, A^0). \qquad (5.44)$$

Из этой формулы видно, что указанное различие статических адмиттансов формально обусловлено особенностью функции $G_{BA}(\omega)$ при $\omega = 0$. Соотношение (5.44) анализировалось в ряде работ [137, 145, 207], причем было показано, что $\chi_{BA}(0) \geq \chi^K_{BA}(0)$. Фактической причиной этого различия является разница в граничных условиях для статистического оператора, при которых получены адмиттансы $\chi_{BA}(0)$ и $\chi^K_{BA}(0)$.

Обсудим некоторые аспекты представленной нами теории.

1. Реалистичны ли граничные условия теории Кубо? По нашему мнению, отключение контакта с термостатом не является физически обоснованной операцией, и если оно необходимо по математическим соображениям, его можно проводить только после того, как сформируется макроскопическое неравновесное состояние системы. Поэтому можно думать, что граничные условия (5.2), соответствующие источникам (5.4), окажутся лучше согласованными с картиной эволюции системы во внешнем поле.

2. Если нас интересует реакция системы на внешнее возмущение системы, находящейся в термостате, то в области квазистатических процессов мы можем пользоваться термодинамическими соотношениями типа (5.43). В то же время по стандартной теории линейного отклика мы можем найти динамический адмиттанс (5.41), значение которого в квазистатической области не согласуется с термодинамическим рассмотрением той же системы (5.44).

3. Особенно впечатляющим представляется случай, когда оператор A, задающий механическое возмущение, является интегралом движения, т.е. $iLA = 0$. В этом случае отклик теории Кубо согласно формулам (5.33), (5.34) тождественно обращается в нуль, в то же время изотермический отклик отличен от нуля.

4. Запись фурье-образа функции Грина в виде (5.37) эквивалентна некоторому определенному алгоритму суммирования ряда теории возмущений. Очевидно, что способ суммирования, задаваемый алгебраической структурой формулы (5.37), не является единствен-

но возможным, а в ряде случаев приводит к математическим затруднениям. Хорошо известный пример затруднений такого рода – вычисление адмиттанса через коммутаторные функции Грина в случае, когда операторы A и B в (5.37) коммутируют (хотя бы в среднем)$< [A, B] >= 0$. Такой случай имеет, например, место при вычислении продольной магнитной восприимчивости $\chi^{zz}(\omega)$ [74].

5. Массовый оператор $\mathcal{M}_{BA}(\omega)$ коммутаторных функций Грина связывается обычно с комплексной шириной линии резонанса (резонанс вблизи частоты ω_0 в формуле (5.37)). Нетрудно убедиться, что такая интерпретация может оказаться некорректной. Например, в феноменологической теории парамагнитного резонанса в случае простой лоренцевой линии поглощения и аксиальной симметрии системы компоненты магнитной восприимчивости даются выражениями

$$\chi_{zz}(\omega) = \chi^{zz}(0)\frac{\nu_1}{\nu_1 - i\omega}, \quad \chi_{+-}(\omega) = \chi^{+-}(0)\frac{\nu_2 + i\omega_0}{\nu_2 - i(\omega - \omega_0}, \tag{5.45}$$

где ν_1, ν_2– продольная и поперечная частоты релаксации. Аналогичные формулы возникают при рассмотрении многих других эффектов в переменных полях. Очевидно, что алгебраическая структура этих формул не согласуется с выражением (5.37) для адмиттанса. Это обстоятельство отмечалось в ряде работ [206, 215]. Поэтому релаксационные частоты $\nu_{1,2}$ в (5.45) нельзя отождествить со значениями, которые принимает величина $\mathcal{M}_{BA}(\omega)$ в формулах типа (5.37). Последнее становится особенно очевидным, если учесть, что статический предел массового оператора $\mathcal{M}_{BA}(0)$ является составной частью точного статического адмиттанса $\chi^K_{BA}(0)$. Точное значение этого предела можно вычислить из формул (5.37) и (5.39):

$$\begin{gathered}\chi^K_{BA}(0) = \beta(B, A)^K = -[i\omega_0 + \mathcal{M}_{BA}(0)]^{-1}\frac{1}{i\hbar}\langle[B, A]\rangle_0 = \\ = \beta\,[i\omega_0 + \mathcal{M}_{BA}(0)]^{-1}\,(B,\,\dot{A})^K, \\ (B,\,A)^K = i\omega_0\,(B,\,A)^K + (B,\,\dot{A}_{(V)})^K,\end{gathered} \tag{5.46}$$

откуда

$$\mathcal{M}_{BA}(0) = (B,\,\dot{A}_{(V)})^K\,[(B,\,A)^K]^{-1}. \tag{5.47}$$

В то же время, в формулах (5.45) величины ν_1 и ν_2 не вносят никакого вклада в статические значения восприимчивостей.

Ниже покажем, что учет контакта с термостатом в граничных условиях по описанной выше схеме приводит к согласованию между описанием динамики системы в переменном поле и термодинамическим описанием той же системы в квазистатическом поле. При этом отклик оказывается отличен от нуля как в случае, когда оператор A есть интеграл движения, так и в случае, когда $[B,\, A] = 0$. Кроме того, мы продемонстрируем новый простой способ вычисления адмиттансов (как $\chi_{BA}(\omega)$, так и $\chi^K_{BA}(\omega)$), который дает возможность получить структуру (5.45) для кинетических коэффициентов типа магнитной восприимчивости.

Динамический изотермический отклик

Выше мы получили выражение (5.20) для адмиттанса системы, находящейся в контакте с термостатом. На первый взгляд представляется, что его невозможно вычислить практически, поскольку нельзя явно учесть все возможные типы индуцированных термических возмущений, т.е. указать, какие именно операторы $\mathcal{P}$ реально входят в формулу (5.20). Сейчас покажем, что адмиттанс (5.20) является вполне строго и однозначно определенным, если задать, как и в теории Кубо, только операторы B и A. Для этого учтем, что набор операторов $\mathcal{P}$ всегда можно считать полным в том смысле, что по отношению к некоторому выбору скалярного произведения операторы B и A можно разложить по операторам $\mathcal{P}$ [206]. Действительно, любой набор операторов $\mathcal{P}$, входящий в теорию через квазиравновесное распределение (5.1), всегда можно расширить до полного в указанном смысле, если термодинамические силы $\mathcal{F}(t)$, соответствующие дополняющему набору, считать равными нулю.

Определим скалярное произведение операторов B и A как $(B,\, A)$. Тогда в силу полноты набора

$$(B, \ldots) = (B, \mathcal{P})(\mathcal{P}, \mathcal{P})^{-1}(\mathcal{P}, \ldots); \quad (\ldots, A) = (\mathcal{P}, \mathcal{P})^{-1}(\mathcal{P}, A). \tag{5.48}$$

С учетом этих соотношений адмиттанс $\chi_{BA}(\omega)$ (5.20) запишется в виде

$$\chi_{BA}(\omega) = (B, \mathcal{P})(\mathcal{P}, \mathcal{P})^{-1}\chi_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(\omega)(\mathcal{P}, \mathcal{P})^{-1}(\mathcal{P}, A), \tag{5.49}$$

$$\frac{1}{\beta}\chi_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(\omega) = [(\mathcal{P}, \mathcal{P}) - G_{\mathcal{P}\dot{\mathcal{P}}}(\omega) + i\omega G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(\omega)][G_{\dot{\mathcal{P}}\dot{\mathcal{P}}}(\omega) - i\omega G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(\omega)]^{-1} G_{\mathcal{P}\dot{\mathcal{P}}}(\omega) + \\ + G_{\mathcal{P}\dot{\mathcal{P}}}(\omega). \tag{5.50}$$

Выражение (5.50) тождественными преобразованиями с учетом формулы (5.24) сводится к виду

$$\frac{1}{\beta}\chi_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(\omega) = (\mathcal{P},\mathcal{P}) + i\omega G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(\omega) + i\varepsilon\omega G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(\omega)[(\mathcal{P},\mathcal{P}) - \varepsilon G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(\omega)]^{-1} G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(\omega),$$
$$\varepsilon \to +0. \tag{5.51}$$

Рассмотрим предел при $\varepsilon{+}0$ последнего члена этой формулы. Очевидно, что при $\omega \neq 0$ этот предел равен нулю по соотношению (5.28). Из (5.26) находим, что при $\omega \to 0$ этот предел также равен нулю при любом порядке вычисления пределов.

$$\lim_{\varepsilon\to+0}\lim_{\omega\to 0} i\,\varepsilon\,\omega\, G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(\omega)\,[(\mathcal{P},\mathcal{P}) - \varepsilon G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(\omega)]^{-1}\, G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(\omega) \,\equiv\, 0. \tag{5.52}$$

Следовательно, последний член в правой части формулы (5.51) в пределе $\varepsilon \to +0$ тождественно равен нулю для всех ω. Подставляя (5.51) в формулу (5.49) и пользуясь разложением (5.48), получаем окончательно

$$\chi_{BA}(\omega) = \beta(B,A) + i\omega\,\beta\, G_{BA}(\omega). \tag{5.53}$$

Это *точная формула для динамического изотермического адмиттанса.* Формально адмиттанс (5.53) совпадает с адмиттансом Кубо (5.41), если последний записать через корреляционные функции (5.40). По существу же эти адмиттансы различны: они совпадают лишь тогда, когда $\left\langle B^0 A^0\right\rangle = \left\langle B^0\right\rangle\left\langle A^0\right\rangle$. В этом частном случае линейная реакция изолированной системы совпадает с реакцией системы в термостате. Сравнивая (5.53) с адмиттансом Кубо (5.34), находим

$$\chi^K_{BA}(\omega) = \chi_{BA}(\omega) - \beta\lim_{\varepsilon\to+0}\varepsilon\, G_{BA}(\omega). \tag{5.54}$$

Эта же формула связывает изотермический и изолированный адмиттансы в статической области (5.44). Отсюда следует, что адмиттансы (5.34) и (5.53) различаются только в точке $\omega = 0$. В то же время из (5.44) вытекает, что сами по себе динамические части этих адмиттансов не совпадают, поскольку, вообще говоря,$G_{BA}(\omega) \neq G^K_{BA}(\omega)$ при всех ω. Другими словами, при $\omega \neq 0$ адмиттансы (5.41) и (5.53) совпадают по величине, но различаются по алгебраической структуре. В общем случае адмиттансы вычисляются с помощью теории возмущений с использованием некоторой процедуры выборочного суммирования. При этом различие в алгебраической структуре адмиттансов порождает различие в алгоритме этого суммирования. В итоге, делая одинаковые приближения при вычислении G_{BA} в (5.53) и G^K_{BA} в (5.41), мы получаем различные выражения для адмиттансов (5.53) и (5.41) при всех ω. Мы видим, таким образом, что учет контакта системы с термостатом приводит к устранению вклада особенности функции $G_{BA}(\omega)$ при $\omega = 0$ в адмиттансе Кубо (5.34). При этом существенно меняются свойства адмиттанса.

а) В отличие от теории Кубо при $\omega = 0$ $\chi_{BA}(\omega)$ принимает точное значение $\beta(B,\, A)$ статического изотермического адмиттанса. Таким образом, в формуле (5.53) достигается согласование высокочастотного (динамического) и квазистатического (термодинамического) описаний системы.

б) Во временном представлении адмиттансу (5.53) соответствует отклик

$$\Delta \langle B\rangle^t = \beta(B,\, A)\, F(t) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, \dot{F}(t+t_1)(B,\, A(t_1)). \tag{5.55}$$

В случае, если $A = A^0$ есть интеграл движения, так что $A(t) = A$, то выражение (5.55) принимает вид

$$\Delta \langle B\rangle^t = \beta(B,\, A)\bar{F} = \beta(B^0,\, A^0)\bar{F}, \tag{5.56}$$

где

$$\bar{F} = \lim_{\varepsilon\to+0} \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\, \dot{F}(t+t_1) = F(-\infty)$$

есть среднее по времени значение внешней силы. В отличие от теории Кубо отклик (5.56) не обращается в нуль.

Рассмотрим более детально граничное условие изотермического отклика (5.2). Согласно формулам (5.16) и (5.48), имеем

$$\begin{aligned}\Delta\mathcal{P}\delta F(\omega) = -\beta\Delta\mathcal{P}\,[G_{\mathcal{P}\dot{\mathcal{P}}}(-\omega) + i\omega G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(-\omega)]^{-1} G_{\mathcal{P}\dot{\mathcal{P}}}(-\omega)\times \\ \times\,(\mathcal{P},\mathcal{P})^{-1}(\mathcal{P},\, A)F(\omega) = \\ = -\beta\Delta\mathcal{P}\,\{1 - i\omega[(\mathcal{P},\,\mathcal{P}) - \varepsilon G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(-\omega)]^{-1} G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(-\omega)\}\times \\ \times\,(\mathcal{P},\mathcal{P})^{-1}(\mathcal{P},\, A)F(\omega).\end{aligned}$$

Отсюда следует, что при $\omega = 0$

$$\Delta\mathcal{P}\delta\mathcal{F} = -\beta\Delta\mathcal{P}(\mathcal{P},\,\mathcal{P})^{-1}(\mathcal{P},\, A)F(\omega) \equiv -\beta\Delta A\, F,$$

а при $\omega \to \infty$ получаем $\Delta\mathcal{P}\delta\mathcal{F}(\omega) \to 0$, если $F(\omega)$ конечно при $\omega \to \infty$. Последнее утверждение становится очевидным, если учесть, что согласно (5.28) и теореме Абеля

$$\lim_{\varepsilon\to+0}\lim_{\omega\to\infty} i\omega[(\mathcal{P},\,\mathcal{P}) - \varepsilon G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(-\omega)]^{-1} G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(-\omega) =$$
$$= (\mathcal{P},\mathcal{P})^{-1}\lim_{\varepsilon\to+0}\lim_{\omega\to\infty} i\omega G_{\mathcal{P}\mathcal{P}}(\omega) =$$
$$= (\mathcal{P},\mathcal{P})^{-1}\lim_{\varepsilon\to+0}\lim_{\omega\to\infty} i\omega \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{i\omega t}\left\{e^{\varepsilon t}\,(\mathcal{P},\,\mathcal{P})(t))\right\} = 1. \quad (5.57)$$

Таким образом, при низких частотах внутреннее неравновесное поле $\delta\mathcal{F}$ сводится просто к полю внешних сил $\delta\mathcal{F} = -\beta F$, а операторы $\mathcal{P}$ совпадают с A. При высоких частотах δF обращается в нуль. Во временном представлении отсюда получаем: при квазистатическом возмущении

$$\rho_q(t) = e^{-S_0 - \Delta\mathcal{P}\delta F(t)} \to e^{-S_0 + \beta\Delta A\delta F};$$

в переменном поле с частотой $\omega \to \infty$

$$\rho_q(t) = e^{-S_0 - \Delta\mathcal{P}\delta F(t)} \to e^{-S_0} = \rho_0.$$

В некоторых случаях формулу (5.53) можно получить с помощью простейших аппроксимаций для квазиравновесного распределения. Например, если в интегральном уравнении (5.5) положить

$$\rho_q(t) = e^{-S_0 + \beta\Delta A\delta F(t)} \quad (5.58)$$

(согласно граничным условиям для неравновесного статистического оператора (5.2) это означает, что система при $t \to -\infty$ находилась в состоянии локального равновесия во внешнем поле), то решение уравнения (5.5), линейное по F, запишется в виде

$$\rho(t) - \rho_0 = \beta\int\limits_0^1 d\tau\,\Delta A(i\hbar\beta\tau)\,F(t)\,\rho_0 -$$
$$- \beta\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\int\limits_0^1 d\tau\,\Delta A(t_1 + i\hbar\beta\tau)\,\dot{F}(t+t_1)\rho_0, \quad (5.59)$$

откуда немедленно получаются отклик (5.55) и адмиттанс (5.53). Тот же результат для $\chi_{BA}(\omega)$ дает более корректная аппроксимация, когда $F(t)$ в (5.58) совпадает с внешней силой, и представляет собой неравновесный макроскопический параметр, который следует выразить через $F(t)$ согласно развитой нами теории.

Перейдем к вычислению адмиттанса (5.53) по теории возмущений. Рассмотрим задачу со слабым взаимодействием:

$$H + H_0 + V, \quad \dot{A} = i\omega_0 A + \dot{A}_{(V)}, \quad \dot{B} = -i\omega_0 B + \dot{B}_{(V)}.$$

Удобно ввести новую разновидность функции Грина

$$G_{BA}(t) = \theta(-t)\, e^{\varepsilon t}\, (B,\, A(t)) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi}\, e^{i\omega t}\, G_{BA}(\omega),$$
$$G_{BA}(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\varepsilon - i\omega)}\, (B,\, A(t)). \tag{5.60}$$

Согласно (5.53) через эти (изотермические) функции Грина выражается динамическая часть адмиттанса. Поэтому введение данных функций соответствует иному, чем в случае коммутаторных функций (5.35), принципу вычисления адмиттанса. В терминах выборочного суммирования это означает, что мы раздельно суммируем бесконечные ряды для статической и динамической частей адмиттанса. Дифференцируя (5.60) по t, получаем обычным образом цепочку уравнений

$$\begin{gathered} \left(\frac{\partial}{\partial t} - \varepsilon - i\omega_0\right) G = -\delta(t)\,(B,\, A) + G_1, \\ \left(\frac{\partial}{\partial t} - \varepsilon - i\omega_0\right) G_1 = -\delta(t)\,(B,\, \dot{A}_{(V)}) - G_2, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots, \end{gathered} \tag{5.61}$$

$$G(t) = G_{BA}(t), \qquad G_1(t) = \theta(-t)\, e^{\varepsilon t}\, (B,\, \dot{A}_{(V)}(t)),$$
$$G_2(t) = \theta(-t)\, e^{\varepsilon t}\, (\dot{B}_{(V)},\, \dot{A}_{(V)}(t)). \tag{5.62}$$

Формальное решение цепочки (5.61) имеет вид

$$G_{BA}(\omega) = [M_{BA}(\omega) + \varepsilon - i(\omega - \omega_0)]^{-1}(B,\, A), \tag{5.63}$$

где $M(\omega) = G_1\, G^{-1}$–массовый оператор для функций Грина (5.60). Аналитические свойства, свойства симметрии, структура цепочек и теории возмущений для данных функций Грина совершенно аналогичны таковым для обычных гриновских функций [117]. Подставляя (5.63) в (5.53), получаем

$$\chi_{BA}(\omega) = [M_{BA}(\omega) + \varepsilon - i(\omega - \omega_0)]^{-1}[M_{BA}(\omega) + \varepsilon + i\omega_0]\chi_{BA}(0),$$
$$\chi_{BA}(0) = \beta(B,\, A). \qquad (5.64)$$

Массовый оператор в (5.64) следует вычислять по теории возмущений с помощью цепочки уравнений (5.61). Из (5.64) особенно ясно видно, что по сравнению с (5.37) мы пришли к совершенно другому принципу частичного суммирования ряда теории возмущений. Величины $\chi_{BA}(0)$ и $M_{BA}(\omega)$ вычисляются раздельно, причем в любом приближении теории возмущений для M статическое значение адмиттанса не меняется. Очевидно также, что алгебраическая структура (5.64) согласуется, например, с формулами феноменологической теории магнитного резонанса (5.45), так что релаксационные частоты $\nu_{1,2}$ можно связать с массовым оператором типа M_{BA}. Отметим, что такой способ вычисления пригоден и для адмиттанса Кубо в форме (5.41), если функции $G_{BA}(\omega)$ заменить на $G^K_{BA}(\omega)$.

Установим на этом частном примере связь между массовыми операторами коммутаторных и изотермических функций Грина. По определению (5.37)

$$\mathcal{M}_{BA}(\omega) =$$
$$= [\int\limits_{-\infty}^{0} dte^{(\varepsilon - i\omega)t} < [B, \dot{A}_{(V)}(t)] >_0][\int\limits_{-\infty}^{0} dte^{(\varepsilon - i\omega)t} < [B,\, A(t)] >_0]^{-1} =$$
$$= [i\omega_0 G_1(\omega) - G_2(\omega)][i\omega_0 G(\omega) + G_1(\omega)]^{-1}. \quad (5.65)$$

Здесь мы применили тождество Кубо (5.1.) и определения (5.62). Разлагая величины $\mathcal{M}$ и M по степеням взаимодействия

$$\mathcal{M} \;=\; \mathcal{M}' \;+\; \mathcal{M}'' \;+\; \ldots; \quad M = M' + M'' \;+\; \ldots\,,$$

находим

$$M' = (B, \dot{A}_{(V)})(B, A)^{-1},$$
$$M'' = G_2(B, A)^{-1} + (B, \dot{A}_{(V)})(B, A)^{-1}(B, A)^{-1}G_1;$$
$$\mathcal{M}' = M',$$
$$\mathcal{M}'' = M'' - G_2G^{-1}(i\omega_0)^{-1} + (B, \dot{A}_{(V)})(B, A)^{-2}(B, \dot{A}_{(V)})(i\omega_0)^{-1}. \quad (5.66)$$

Здесь все функции Грина G, G_1, G_2 вычисляются в неисчезающем приближении по взаимодействию. В первом порядке по взаимодействию массовые операторы $\mathcal{M}_{BA}(\omega)$ и $M_{BA}(\omega)$ совпадают. Во втором порядке совпадения уже нет, хотя разность $\mathcal{M} - M''$ близка по структуре к членам второго порядка в разложении массового оператора M.

Применим формулу изотермического адмиттанса (5.53) к вычислению магнитной восприимчивости $\chi_{ik}(\omega)$ для системы спинов S^i_J с гамильтонианом

$$H = -\hbar\omega_0 S^z + V, \quad H_f(t) = -g\mu_0 S^i H^i(t), \quad S^i = \sum_j S^i_j,$$

где g, μ_0 – фактор спектроскопического расщепления и магнетон Бора; суммирование проводится по всем спинам. Для построения $\chi_{ik}(\omega)$ нужно вычислить отклик оператора магнитного момента системы $g\mu_0\, S^i$. Будем считать, что взаимодействие инвариантно по отношению к вращениям вокруг оси z. В этом случае формулы (5.53) и (5.64) дают

$$\chi_{zz}(0) = (g\mu_0)^2\beta\left\{(S^z,\, S^z) + i\omega G_{S^zS^z}(\omega)\right\} = \chi_{zz}(0)\frac{\nu_1(\omega)}{\nu_1(\omega) - i\omega},$$
$$\chi_{+-}(\omega) = \frac{(g\mu_0)^2}{2}\beta\left\{(S^+,\, S^-) + i\omega G_{S^+S^-}(\omega)\right\} = \chi_{+-}(0)\frac{\nu_2(\omega) + i\omega_0}{\nu_2(\omega) + i(\omega_0 - \omega)},$$
$$\chi_{zz}(0) = (g\mu_0)^2\beta(S^z,\, S^z), \quad \chi_{+-}(0) = \frac{(g\mu_0)^2}{2}\beta(S^+,\, S-), \quad (5.67)$$

где

$$\nu_1(\omega) = \frac{G_{S^z\dot{S}^z_{(V)}}(\omega)}{G_{S^zS^z}(\omega)}, \quad \nu_2(\omega) = \frac{G_{S^+\dot{S}^-_{(V)}}(\omega)}{G_{S^+S^-}(\omega)} \quad (5.68)$$

есть массовые операторы для продольной и поперечной спиновых изотермических функций Грина. Очевидно, что выражения (5.67) сохраняют структуру феноменологических восприимчивостей (5.45).

В отличие от случая коммутаторных функций Грина вычисление продольной восприимчивости $\chi_{zz}(\omega)$ не вызывает никаких затруднений.

Представляет интерес сравнить поперечную восприимчивость с восприимчивостью, получаемой с помощью коммутаторной функции Грина (5.37)

$$\chi^K_{+-}(\omega) = -\frac{(g\mu_0)^2}{2i\hbar}\frac{\langle [S^+, S^-]\rangle_0}{\mathcal{M}_{+-}(\omega) + i(\omega_0 - \omega)} = -\frac{(g\mu_0)^2}{i\hbar}\frac{\langle S^z\rangle_0}{\mathcal{M}_{+-}(\omega) + i(\omega_0 - \omega)}. \tag{5.69}$$

Как показано выше, $\mathcal{M}_{+-}(\omega) = \nu_2(\omega)$ с точностью до членов первого порядка по V. Однако в целом формулы (5.69) и (5.67) совпадают только в нулевом порядке по V. При этом

$$\nu_2 = \mathcal{M}_{+-} = 0, \quad (S^+, S^-) = \frac{2\langle S^z\rangle_0}{\beta\hbar\omega_0}, \qquad \chi_{+-}(\omega) = \frac{(g\mu_0)^2\langle S^z\rangle_0}{\hbar\omega_0}\frac{\omega_0}{\omega_0 - \omega}$$

в обоих случаях.

Обратим внимание на то, что формулы (5.45) или (5.67) в феноменологической теории соответствуют релаксации неравновесного магнитного момента системы к мгновенному значению локального магнитного поля. Наше рассмотрение показывает, что этот результат фактически соответствует гораздо более общему случаю, когда это локальное поле не сводится просто к геометрической сумме напряженностей внешних переменного и постоянного магнитного полей, а содержит вклады всех индуцированных в системе спинов термических возмущений. Поэтому формулы (5.67) являются строгими для системы спинов в термостате. С другой стороны, структура (5.69) для поперечной восприимчивости может быть получена в феноменологической теории, если предположить, что намагниченность системы релаксирует к равновесному значению магнитного момента. Некорректность такого предположения подчеркивалась в ряде работ [206, 215].

Наконец, рассмотрим кратко вычисление электропроводности $\sigma_{xx}(\omega)$ для системы электронов с гамильтонианом

$$H = \sum_j \frac{p_j^2}{2m} + V, \quad H_f = -e\,E^j \sum x^j,$$

где p_j, x_j – импульс и координата j-го электрона; m, e – его масса и заряд. E – напряженность электрического поля, $p^i = \sum p^i_j$ – полный импульс электронов. В этом случае $\langle p^i\rangle_0 = 0$, $(x^i)^0 = 0$, и отклик (5.53) совпадает с откликом Кубо. Тогда согласно формулам (5.54), (5.34) имеем

$$\sigma_{xx}(\omega) = \frac{\beta e^2}{m^2}G_{p^x p^x}(\omega) = \frac{\beta e^2}{m^2}\frac{(p^x,\, p^x)}{\nu(\omega) - i\omega}, \tag{5.70}$$

а $\nu(\omega)$ – массовый оператор вида

$$\nu(\omega) = \frac{G_{p^x \dot{p}^x_{(V)}}(\omega)}{G_{p^x p^x}(\omega)}. \tag{5.71}$$

Далее, $(p^x, p^x) = m n_0/\beta$, где n_0– концентрация электронов. Окончательно получаем

$$\sigma_{xx}(\omega) = \frac{n_0 e^2}{m} \frac{1}{\nu(\omega) - i\omega}. \tag{5.72}$$

При $\nu(\omega) = \mathrm{const}$ имеем известную формулу феноменологической теории. В низших порядках по взаимодействию V массовые операторы, определяемые формулами (5.67), (5.71), легко вычисляются с помощью разложений (5.66). Это дает возможность найти уширение и сдвиг резонансных линий, обусловленных взаимодействием V. Для случая парамагнитного и комбинированного резонансов такие вычисления проводились в работах [7, 76].

5.2. Отклик на механическое возмущение и функции Грина для неравновесных систем

Рассмотрим вопрос о реакции на внешнее возмущение неравновесной статистической системы. Очевидно, что в линейном приближении по внешнему возмущению и по отклонению статистического оператора системы от равновесного распределения задача сводится к вычислению корреляционных функций линейного отклика. При этом отклик системы как на механическое, так и на термическое возмущения складывается аддитивно. Такая ситуация имеет место, например, в теории термоэлектрических и термогальваномагнитных явлений в твердых телах [35]. Если же линейное приближение неприменимо, то задача вычисления отклика сильно усложняется. Здесь можно выделить несколько типичных ситуаций. Первая возникает в том случае, когда слабое механическое или термическое возмущение накладывается на сильнонеравновесную систему. В отсутствие возмущения в системе развивается необратимый процесс, который можно описать в терминах определенных макроскопических переменных. Если мы хотим вычислить линейный отклик такой системы на внешнее возмущение, то вполне естественно попытаться выразить его через характеристики невозмущенного неравновесного процесса, аналогично тому как линейный отклик равновесной системы выражается через характеристики равновесного состояния – температуру, химический потенциал и др. Типичным примером такой ситуации может служить реакция электронов проводимости на слабое переменное электрическое поле [87] . Постоянное электрическое поле устанавливает неравновесное состояние электронов, которое характеризуется эффективной температурой или неравновесной плотностью в пространстве энергии (горячие электроны). Электропроводность такой системы в слабом переменном поле выражается через эти макроскопические характеристики [87]. Другой пример – реакция пространственно неоднородного распределения электронов проводимости на слабое внешнее электрическое поле. Электропроводность в этом случае выражается через плотности числа частиц и энергии (или температуру и химический потенциал, являющиеся функциями координат), которые удовлетворяют уравнениям диффузии и теплопроводности.

Ниже покажем, что задача вычисления линейного отклика неравновесных систем может быть решена в общем виде. Это дает возможность записать выражение для отклика и адмиттанса неравновесной системы через корреляционные функции невозмущенного неравновесного состояния и таким образом получить обобщение флуктуационно-диссипационной теоремы Кубо [177], [175] на случай неравновесных систем. Построенные таким образом выражения для адмиттансов являются точными в пределах выбранного метода описания невозмущенного необратимого процесса в том смысле, что содержат все макроскопические переменные, описывающие этот процесс.

Покажем, что неравновесный адмиттанс можно вычислить, связав его с соответствующими неравновесными функциями Грина, для которых можно обычным образом построить цепочки связанных уравнений. Заметим, однако, что в отличие от равновесного случая вычисление корреляционной функции, определяющей неравновесный адмиттанс, еще не дает явного выражения для отклика неравновесной системы, так как полученное выражение содержит макроскопические переменные, описывающие невозмущенный неравновесный процесс в системе. Для нахождения этих переменных следует решить систему макроскопических уравнений, определяющих эволюцию их во времени в невозмущенном неравновесном процессе. Так, на кинетическом этапе эволюции системы частиц, когда роль макроскопической переменной играет функция распределения, неравновесные адмиттансы выражаются через одночастичную функцию распределения, для нахождения которой следует решить соответствующее уравнение баланса – обычное кинетическое уравнение.

Другая типичная ситуация возникает, когда на равновесную систему накладывается сильное механическое возмущение. В этом случае простое обобщение теории линейного отклика равновесных систем на возмущение механического типа позволяет записать выражение для нелинейного отклика системы в виде ряда по степеням напряженности внешнего поля, причем коэффициенты этого ряда представляют собой некоторые корреляционные функции по равновесному состоянию системы [37, 39, 117, 173]. Можно получить также замкнутые формальные выражения для нелинейного отклика в виде временной корреляционной функции по равновесному распределению, где взаимодействие с внешним полем учитывается в операторах эволюции системы [188, 212]. Выражения такого типа соответствуют точному решению задачи Коши для неравновесного статистического оператора с начальным распределением в виде равновесного канонического распределения Гиббса ρ_0. При этом после включения возмущения статистический оператор принимает вид $U_t^+ \rho_0 U_t$, где U_t – оператор эволюции системы. Такая форма неравновесного статистического оператора использовалась для построения неравновесных функций Грина Л. В. Келдышем [82], Муроямой [195].

Теория нелинейного отклика [37, 39, 117, 173, 82, 195] основана на предположении, что до момента включения возмущения система находилась в контакте с термостатом. Однако после включения возмущения рассматривается эволюция изолированной системы, взаимодействующей только с внешним полем [37, 136]. Такое предположение можно считать оправданным в рамках линейной теории. В случае сильных механических возмущений в системе развиваются термические возмущения, обусловленные отклонением ее от равновесия. Эти термические возмущения могут, например, иметь характер отклонения температур подсистем от их равновесных значений, как это часто имеет место при насыщении парамагнитного резонанса или в случае горячих электронов. Для описания термических возмущений, индуцированных в системе внешним полем, необходимо учитывать взаимодействие системы с термостатом в ходе необратимого процесса [39], поскольку возникновение термических возмущений есть не что иное, как эффекты "узкого горла" при передаче энергии импульса, момента количества движения и т.д. по каналу внешнее поле – система – термостат.

Другая особенность существующих выражений для нелинейного отклика состоит в том, что они описывают реакцию изолированной системы на внешнее возмущение для любых моментов времени после включения возмущения. В то же время для всех моментов времени эти выражения сохраняют зависимость от характеристик исходного равновесного распределения ρ_0. Однако в процессе эволюции макроскопических неравновесных систем происходит постепенная хаотизация их статистического распределения. С точки зрения макроскопической теории необратимых процессов нас интересуют только некоторые асимптотические, огрубленные характеристики неравновесных систем, не зависящие от конкретного вида начального распределения. Такое описание в терминах огрубленных переменных можно получить, используя технику неравновесного статистического оператора, изложенную в предыдущих разделах.

Ниже сформулируем теорию нелинейного отклика в терминах сокращенного описания неравновесных систем. Возникающие при этом выражения для адмиттансов и функций Грина функционально зависят от огрубленных переменных, которые характеризуют неравновесную систему на достаточно больших временах после включения возмущения. В свою очередь, эти огрубленные переменные являются решениями интегродифференциальных уравнений, которые можно получить используя различные варианты метода неравновесного статистического оператора или с помощью основных кинетических уравнений [41].

Нелинейный отклик неравновесной системы на механическое возмущение

Рассмотрим задачу вычисления отклика неравновесной системы на механическое возмущение, полагая, что состояние системы можно описать с помощью огрубленного распределения $\bar{\rho}(t,0)$ или набора макроскопических переменных $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$. В такой постановке задачи неравновесные значения макроскопических переменных определяются как действием внешнего поля, так и необратимыми процессами, протекающими в системе в отсутствие поля.

Рассмотрим неравновесную систему с гамильтонианом

$$H(t) = H + H_f(t), \qquad H = H_0 + V, \tag{5.73}$$

так что $L(t) = L + L_f(t)$, причем H_0 будем интерпретировать как гамильтониан невзаимодействующих подсистем, а V – как взаимодействие между ними. $H_f(t)$ – гамильтониан взаимодействия системы с полем внешних сил, причем

$$H_f(t) = -A\,F(t), \tag{5.74}$$

$F(t)$ имеет смысл напряженности внешнего поля.

Будем исходить из интегрального уравнения для неравновесного статистического оператора (для краткости рассмотрим только случай, соответствующий запаздывающим граничным условиям). Для неравновесного статистического оператора $\rho(t)$ имеем

$$\rho(t,0) = \rho^0(t,0) - i\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\, L_f(t+t_1)\,\rho(t,0), \tag{5.75}$$

где

$$\rho^0(t,0) = \varepsilon\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\,\bar{\rho}(t,0). \tag{5.76}$$

Итерируя уравнение (5.75), получим разложение неравновесного статистического оператора по степеням напряженности внешнего поля:

$$\begin{aligned}\rho(t,0) = \rho^0(t,0) + \sum_{n=1}^{\infty}(-i)^n \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\ldots \int\limits_{-\infty}^{0} dt_n\, e^{\varepsilon t_n} e^{it_1 L}\, L_f(t+t_1)\times\\ \times\; e^{it_2 L}\, L_f(t+t_1+t_2)\ldots e^{it_n L}\, L_f(t+t_1+\ldots t_n)\rho^0(t+t_1+\ldots+t_n,0) =\\ = \rho^0(t,0) + \sum_{n=1}^{\infty}(-\frac{1}{i\hbar})^n \int\limits_{-\infty}^{t} dt_1 \int\limits_{-\infty}^{t_1} dt_2 \ldots \int\limits_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n\, e^{\varepsilon(t_n-t)1} e^{-itL}\times\\ \times\; [A(t_1)[A(t_2)\ldots[A(t_n),\,\rho^0(t_n,t_n)]\ldots]]\,F(t_1)\,F(t_2)\ldots\,F(t_n),\end{aligned} \tag{5.77}$$

где $A(t) = e^{itL}A \equiv e^{itH/\hbar}\,A\,e^{-itH/\hbar}, \quad \rho^0(t,t_1) = e^{it_1 L}\rho^0(t,0)$.

Для среднего значения некоторого оператора B получаем

$$\begin{aligned}\langle B\rangle^t = \langle B\rangle^t_0 + \sum_{n=1}^{\infty}(-\frac{1}{i\hbar})^n \int\limits_{-\infty}^{t} dt_1 \int\limits_{-\infty}^{t_1} dt_2 \ldots \int\limits_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n\, e^{\varepsilon(t_n-t)1}\times\\ \times\; \mathrm{Sp}[A(t_n)[A(t_{n-1})\ldots[A(t_1),\,B(t)]\ldots]]\,\rho^0(t_n,t_n)F(t_1)\,F(t_2)\ldots\,F(t_n).\end{aligned} \tag{5.78}$$

Формула (5.78) определяет запаздывающий нелинейный отклик величины $\langle B\rangle^t$ на включение возмущения. Здесь $\langle B\rangle^t = \mathrm{Sp}\, B\, \rho(t,0)$. Бесконечные ряды для нелинейного отклика можно просуммировать, используя явное выражение для неравновесного статистического оператора. При этом из интегрального уравнения (5.75) получаем замкнутое выражение для величины $\delta\,\langle B\rangle^t = \mathrm{Sp}\, B\,\{\rho(t,0) - \rho^0(t,0)\,\}$:

$$\delta\,\langle B\rangle^t = \int\limits_{-\infty}^{t} dt_1\, e^{\varepsilon(t_1-t)}\, F(t_1)\varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_2 e^{\varepsilon t_2}\frac{1}{i\hbar}\,\mathrm{Sp}[A(t_1)\, B(t)]\times$$
$$\times\; e^{it_1L}\Lambda(t_1+t_2,t_1)\bar{\rho}(t_1+t_2,0), \quad (5.79)$$

где

$$\Lambda(t+t_1,t)\rho(t+t_1,0) \equiv U^{+}(t+t_1,t)\,\rho(t+t_1,0)\,U(t+t_1,t),$$

а

$$U(t_1t_2) = T\,\exp\{-\frac{i}{\hbar}\int\limits_{t_2}^{t_1} dt'\, H(t')\,\}$$

есть оператор эволюции, удовлетворяющий уравнению

$$i\hbar\frac{\partial U(t,t_0)}{\partial t} = H(t)\,U(t,t_0)$$

с граничным условием $U(t_0,t_0) = 1$, T – оператор хронологического упорядочения.

Формулу (5.79) можно записать и в другой форме:

$$\delta\,\langle B\rangle^t = \int\limits_{-\infty}^{t} dt_1\, e^{\varepsilon(t_1)}\, F(t+t_1)\varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_2 e^{\varepsilon t_2}\frac{1}{i\hbar}\,\mathrm{Sp}[A(t_1)B]\times$$
$$\times\; e^{it_1L}\Lambda(t+t_1+t_2,t+t_1)\bar{\rho}(t+t_1+t_2,0). \quad (5.80)$$

Введем запаздывающие неравновесные функции Грина по соотношениям

$$\delta\,\langle B\rangle^t = -\int\limits_{-\infty}^{\infty} dt_1\, G_{BA}(t,t_1-t)\, F(t_1) = -\int\limits_{-\infty}^{\infty} dt_1\, G_{BA}(t,t_1)F(t+t_1), \quad (5.81)$$

так что

$$G_{BA}(t, t_1 - t) = \theta(t - t_1) e^{\varepsilon(t_1 - t)} \frac{1}{i\hbar} \mathrm{Sp}[B(t),\, A(t_1)]\, \rho(t_1, t_1), \tag{5.82}$$

или

$$G_{BA}(t, t_1) = \theta(-t_1) e^{\varepsilon t_1} \frac{1}{i\hbar} \mathrm{Sp}[B,\, A(t_1)]\, \rho(t + t_1, t_1). \tag{5.83}$$

Здесь

$$\rho(t_1, t_1) = e^{it_1 L} \rho(t_1, 0), \quad \theta(t) = 1,\, t > 0 \text{ и } 0,\, t < 0.$$

В случае гармонической внешней силы

$$F(t) = F\, cos\, \omega t = \, ReF\, e^{-i\omega t}$$

можно ввести запаздывающий неравновесный адмиттанс $\chi_{BA}(t, \omega)$ с помощью соотношения

$$\delta \langle B \rangle^t = Re\, \chi_{BA}(t, \omega)\, F\, e^{-i\omega t}, \tag{5.84}$$

где

$$\chi_{BA}(t, \omega) = \int_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{(\varepsilon - i\omega)t_1} \frac{1}{i\hbar} \mathrm{Sp}[A(t_1) B]\, \rho(t + t_1, t_1). \tag{5.85}$$

В отличие от адмиттансов теории линейного отклика равновесных систем выражение (5.85) зависит от времени t. Причина этого обусловлена тем, что корреляционные функции в данном случае вычисляются по неравновесному распределению, явно зависящему от времени, и не сводятся к функциям только от разности времен $t - t_1$, как в равновесном случае. Соотношение (5.85) представляет собой обобщение флуктуационно-диссипационной теоремы Кубо на случай неравновесных систем. Из сопоставления (5.85) с (5.81) следует, что

$$\chi_{BA}(t, \omega) = -G_{BA}(t, \omega) = -\int_{-\infty}^{\infty} dt_1\, e^{-i\omega t_1}\, G_{BA}(t, t_1). \tag{5.86}$$

Поэтому отклик неравновесных систем, как и равновесных, можно описывать как на языке адмиттансов $\chi_{BA}(t, \omega)$, так и на языке функций Грина $G_{BA}(t, \omega)$. При замене неравновесного распределения $\rho(t, t_1)$ на равновесное в определении ρ_0 функции Грина переходят в обычные запаздывающие коммутаторные функции Грина, но с дополнительным затухающим множителем $e^{\varepsilon(t_1-t)}$. Такая структура функций Грина автоматически порождается фундаментальным решением уравнения Лиувилля. Может показаться, что такого переопределения гриновских функций удастся избежать, если, как это обычно делается, включить затухающие множители в функции $F(t)$ (адиабатическое включение взаимодействия с внешним полем). Однако в нашей теории появление затухающих множителей обусловлено не адиабатическим включением взаимодействия, а адиабатическим отключением термостата от системы, производимым после того, как в системе сформируется неравновесное распределение, описываемое огрубленным статистическим оператором $\bar{\rho}(t,0)$. Поэтому временный аргумент затухающих множителей в формулах (5.81) и (5.84) не совпадает с временным аргументом внешней силы $F(t)$, и эти множители нельзя включить в $F(t)$. Следует однако отметить, что включение затухающих множителей в определения функций Грина (5.82),(5.83) даже для равновесного случая ($\rho(t,0)=\rho_0$) очень удобно, так как автоматически обеспечивает правильные аналитические свойства их фурье-образов.

Заметим, что развитую теорию нелинейного отклика можно сформулировать таким образом, чтобы она соответствовала точному решению задачи Коши со статистическим оператором ρ_0 в качестве начального распределения. Это соответствует замене (в граничных условиях для неравновесного статистического оператора, в уравнениях движения и в самом выражении для неравновесного статистического оператора) $\bar{\rho}(t,0)$ на ρ_0.

Такая постановка задачи соответствует предположению, что в момент времени $t=-\infty$ включается взаимодействие равновесной системы с внешним полем и одновременно адиабатически отключается термостат. В этом случае согласно (5.76)

$$\rho^0(t,0)=\rho_0 \tag{5.87}$$

и выражение для $\rho(t,0)$ принимает вид

$$\rho^0(t,0)=\rho_0-i\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\,\Lambda(t+t_1,t)\,L_f(t+t_1)\rho_0. \tag{5.88}$$

Тогда точные формулы нелинейного отклика можно записать в виде временных корреляционных функций по равновесному распределению

$$\delta \langle B \rangle^t = \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 \, e^{\varepsilon t_1} \, F(t+t_1) \, \frac{1}{i\hbar} \, \langle [A, \, B(t, t+t_1] \rangle_0 \,, \tag{5.89}$$

где

$$B(t, t+t_1) = \Lambda^+(t+t_1, t)B, \quad \langle \ldots \rangle_0 = \mathrm{Sp}\{\ldots \, \rho_0\}.$$

Используя тождество Кубо, в случае гармонической внешней силы получим замкнутое выражение для нелинейного адмиттанса

$$\chi_{BA}(t, \omega) = \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 \, e^{(\varepsilon - i\omega)t_1} \int\limits_{0}^{\beta} d\lambda \left\langle B(t, t+t_1)\dot{A}(i\hbar\lambda) \right\rangle_0 . \tag{5.90}$$

Выражение типа (5.90), но без затухающего множителя $e^{\varepsilon t_1}$ получено Мияке и Кубо [188] и Тани [212]. В отличие от выражения (5.85) эта формула не содержит в явном виде термических возмущений, возникающих в системе под действием сильного внешнего поля, и описывает нелинейный отклик изолированной от термостата системы.

Неравновесный адмиттанс (5.85) и функции Грина (5.82) являются функционалами от огрубленного распределения $\bar{\rho}(t, 0)$ или макроскопических переменных $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$. Вычисление адмиттансов или функций Грина сводится, следовательно, к раскрытию корреляционных функций в формулах (5.82) и (5.85) и подстановке в них решений уравнений для $\bar{\rho}(t, 0)$ или функций $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$.

Уравнения для макроскопических переменных $\langle P_n \rangle^t$ в этом случае имеют вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathcal{P}_n \rangle^t = -i\varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 \, e^{\varepsilon t_1} \; \mathrm{Sp} \, \mathcal{P}_n(L + L_f(t))\Lambda(t+t_1, t) \, \bar{\rho}(t+t_1, 0). \tag{5.91}$$

Это макроскопическое уравнение определяет неравновесные значения переменных $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$, которые зависят как от невозмущенного неравновесного процесса в системе, так и от внешнего поля.

5.3. Функции Грина и отклик неравновесных систем в квазилинейном приближении

Выше нами показано, что теорию нелинейного отклика можно сформулировать в терминах сокращенного описания необратимых процессов. При этом выражения для неравновесных кинетических коэффициентов и функций Грина оказываются зависящими от некоторого набора огрубленных макроскопических переменных, для нахождения которых нужно решить систему связанных интегро-дифференциальных уравнений баланса. В рамках такого подхода оказывается возможным учесть зависимость кинетических коэффициентов от неравновесных процессов, происходящих в системе в отсутствие внешних сил, а также вклад термических возмущений, индуцированных сильным внешним полем. В частном случае отклика равновесной системы на слабое механическое возмущение эта теория дает обычные выражения для адмиттансов и функций Грина [37, 173] через корреляционные функции по равновесному распределению Гиббса.

Выражения для неравновесных функций Грина (5.82) и адмиттансов (5.85) можно разложить в ряды по явной зависимости их от напряженности внешнего поля $F(t)$, пользуясь разложением для неравновесного статистического оператора (5.77). Линейному по F члену в выражении для отклика $\delta \langle B \rangle^t$ соответствует удержание члена нулевого порядка по явно входящему возмущению в разложении (5.77). Соответствующая функция Грина принимает при этом вид

$$G_{BA}(t,t_1) = \theta(-t_1) e^{\varepsilon t_1} \frac{1}{i\hbar} \,\mathrm{Sp}[B,\, A(t_1)]\, \rho^0(t+t_1,t_1). \tag{5.92}$$

Оператор $\rho^0(t,0)$ определяется формулой (5.76) и является функционалом от огрубленного распределения $\bar{\rho}(t,0)$ или от макроскопических переменных $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$. Последние вычисляются из точного уравнения (5.91) и зависят как от внешнего поля, так и от присущих самой системе неравновесных процессов. Поэтому функции Грина (5.92) и соответствующие адмиттансы сохраняют неявную зависимость от точных неравновесных характеристик системы. Будем называть приближение (5.92) для отклика системы (5.81) квазилинейным. Этого приближения оказывается достаточно, чтобы найти отклик сильно неравновесной системы на слабое механическое возмущение. При этом в уравнении (5.91), определяющем макроскопические переменные $\langle \mathcal{P}_n \rangle^t$, можно не учитывать взаимодействия с внешним полем (т.е. положить $L_f(t) = 0$), и мы получаем функции Грина и адмиттансы, выраженные через характеристики невозмущенного неравновесного процесса в системе. Если же неравновесное состояние системы обусловлено наложением сильного механического возмущения, необходимо рассматривать нелинейный отклик, описанный выше. Однако и в этом случае часто бывает достаточно квазилинейного приближения (5.92), но в макроскопических уравнениях (5.91) теперь нужно учитывать внешнее поле. Так, в теории горячих электронов [87] выражение для нелинейного тока является линейным по явно входящей напряженности электрического поля $E(t)$ и содержит неявную зависимость от $E(t)$ через макроскопические переменные – эффективную температуру или симметричную по импульсам часть функции распределения. Такое выражение в общем виде легко может быть получено в рамках нашей теории, если положить, что

$$B = J^\alpha = \frac{e}{m} \sum_j p_j^\alpha, \quad H_f(t) = -e\, E^\beta(t) \sum_j x_j^\beta,$$

e и m – заряд и масса электрона, x_j^α и p_j^α– компоненты координаты и импульса j-го электрона. Тогда из (5.81) в квазилинейном приближении имеем

$$\delta \left\langle J^\alpha \right\rangle^t = \frac{e^2}{m} \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, E^\beta(t+t_1) \frac{1}{i\hbar} \mathrm{Sp}[x^\beta(t_1),\, p^\alpha]\, \rho^0(t+t_1, t_1); \quad (5.93)$$

$$x^\beta = \sum_j x_j^\beta, \quad p^\beta = \sum_j p_j^\beta, \quad \rho^0(t{+}t_1, 0) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_2\, e^{\varepsilon t_2}\, e^{i t_2 L}\, \rho^0(t{+}t_1{+}t_2, 0). \quad (5.94)$$

Выражение (5.93) в равновесном случае ($\rho^0(t, 0) = \rho_0$) с использованием тождества Кубо (5.90) сводится к обычному результату теории линейного отклика [177]

$$\delta \left\langle J^\alpha \right\rangle^t = \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, E^\beta(t+t_1) \int\limits_{0}^{\beta} d\tau\, \left\langle J^\alpha\, \dot{J}^\beta(t + i\hbar\tau) \right\rangle_0, \quad (5.95)$$

но с дополнительным множителем $e^{\varepsilon t_1}$ под интегралом. Формула (5.93) дает выражение для нелинейного тока горячих электронов в тех переменных, которые мы используем для описания их неравновесного состояния. Выбор макроскопических переменных в рамках метода неравновесного статистического оператора сводится к выбору формы квазиравновесного распределения, т.е. к выбору совокупности операторов $\mathcal{P}_n$ [62, 68, 69].

В теории другого типичного нелинейного эффекта – насыщения парамагнитного резонанса [102] используется выражение для среднего неравновесного поперечного магнитного момента $\langle M^\alpha \rangle^t$, линейного явно по входящему переменному магнитному полю $h(t)$, но содержащего поле $h(t)$ еще неявно, через макроскопические переменные – неравновесную спиновую температуру, параметр насыщения или среднее значение продольного магнитного момента. Такое выражение для $\langle M^\alpha \rangle^t$ также соответствует квазилинейному приближению и в нашей теории может быть построено в общем виде.

Положим
$$B = M^\alpha, \quad H_f(t) = -h^\beta(t)\, M^\beta.$$
Тогда из (5.81) в квазилинейном приближении имеем
$$\delta \langle M^\alpha \rangle^t = \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, h^\beta(t+t_1) \frac{1}{i\hbar}\, \mathrm{Sp}[M^\beta(t_1),\, M^\alpha]\, \rho^0(t+t_1, t_1). \tag{5.96}$$
Заменив $\rho^0(t,0)$ на ρ_0, получаем обычную формулу теории линейного отклика Кубо
$$\delta \langle M^\alpha \rangle^t = \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, h^\beta(t+t_1) \int\limits_{0}^{\beta} d\tau\, \left\langle M^\alpha\, \dot{M}^\beta(t+i\hbar\tau) \right\rangle_0 \tag{5.97}$$
с дополнительным затухающим множителем $e^{\varepsilon t_1}$. Выражение (5.96) определяет отклик в терминах макроскопических переменных, которые мы вводим для описания неравновесного состояния спиновой системы. Эти переменные в обоих случаях (5.93) и (5.96) следует искать из макроскопических уравнений (5.91), учитывающих взаимодействие с внешним полем.

Функции Грина

Выше нами показано, что теория нелинейного отклика может быть сформулирована в терминах сокращенного описания неравновесных систем. Возникающие при этом выражения для неравновесных адмиттансов могут быть связаны с соответствующими неравновесными функциями Грина, для которых можно построить цепочки связанных уравнений. Рассмотрим некоторые общие свойства запаздывающих $G^r_{BA}(t,t_1)$ и опережающих $G^a_{BA}(t,t_1)$ функций Грина:

$$\begin{aligned} G^r_{BA}(t,t_1) &= \theta(-t_1)e^{\varepsilon t_1}\frac{1}{i\hbar}\,\mathrm{Sp}[B,\,A(t_1)]\,\rho^0_r(t+t_1,t_1), \\ G^a_{BA}(t,t_1-t) &= -\theta(t_1)e^{-\varepsilon t_1}\frac{1}{i\hbar}\,\mathrm{Sp}[B,\,A(t_1)]\,\rho^0_a(t+t_1,t_1). \end{aligned} \tag{5.98}$$

Операторы $\rho^0_{r,a}(t,0)$ определяются при этом выражениями (5.76)

$$\begin{aligned} \rho^0_r(t,0) &= \varepsilon\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\,e^{\varepsilon t_1}\,e^{it_1L}\,\bar\rho(t,0), \\ \rho^0_a(t,0) &= \varepsilon\int\limits_{0}^{+\infty} dt_1\,e^{-\varepsilon t_1}\,e^{it_1L}\,\bar\rho(t,0). \end{aligned} \tag{5.99}$$

А. *Зависимость функций Грина* $G^{(r,a)}_{BA}(t,t_1)$ *от времени* t_1

Согласно методу неравновесного статистического оператора статистические операторы $\rho^0_{r,a}(t,0)$ нулевого приближения удовлетворяют уравнениям Лиувилля с источниками

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+iL\right)\rho^0_{r,a}(t,0) = \mp\varepsilon(\rho^0_{r,a}(t,0)-\bar\rho(t,0)) \tag{5.100}$$

и таким образом представляют собой квазиинвариантные части огрубленного распределения $\bar\rho(t,0)$ по отношению к эволюции с невозмущенным гамильтонианом H.

Если обозначить через $\rho^0(t,0)$ решение точного уравнения Лиувилля

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+iL\right)\rho^0(t,0) = 0, \tag{5.101}$$

то для этого решения тождественно выполняются соотношения

$$\rho^0(t+t_1,t_1) = e^{it_1L}\rho^0(t+t_1,0) = \rho^0(t,0). \tag{5.102}$$

Покажем, что при $\varepsilon\to+0$ после вычисления шпура в функциях Грина (5.98) результат таков, как если бы свойство (5.102) было справедливо и для операторов $\rho^0_{r,a}(t,0)$. Рассмотрим с этой целью производную по времени t_1 от среднего $\mathrm{Sp}\, B\, \rho^0_{r,a}(t+t_1,t_1)$

$$\frac{d}{dt_1}\mathrm{Sp}\, B\rho^0_{r,a}(t+t_1,t_1) = \mp\varepsilon\ \mathrm{Sp}\ B\{(\rho^0_{r,a}(t+t_1,t_1) - \bar{\rho}(t+t_1,t_1)\} =$$
$$= \mp\varepsilon\ \mathrm{Sp}\ B(-t_1)\{(\rho^0_{r,a}(t+t_1,0) - \bar{\rho}(t+t_1,0)\}. \quad (5.103)$$

Запишем $\bar{\rho}(t,0)$ в виде

$$\bar{\rho}(t,0) = e^{-S(t,0)}, \quad S(t,0) = -\ln\bar{\rho}(t,0). \quad (5.104)$$

Тогда согласно определению оператора $\rho^0_r(t,0)$ имеем

$$\rho^0_r(t+t_1,0) - \bar{\rho}(t+t_1,0) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt_2\, e^{\varepsilon t_2}\, e^{it_2 L}\, \left(\frac{\partial}{\partial t_2} + iL\right)\bar{\rho}(t+t_1+t_2,0) =$$
$$= -\int\limits_{-\infty}^{0} dt_2\, e^{\varepsilon t_2}\, e^{it_2 L}\int\limits_0^1 d\tau\, \bar{\rho}^{\tau}(t+t_1+t_2,0)\dot{S}(t+t_1+t_2,0)\bar{\rho}^{(1-\tau)}(t+t_1+t_2,0),$$
$$\dot{S}(t,0) = \left(\frac{\partial}{\partial t_2} + iL\right)S(t,0). \quad (5.105)$$

Отметим, что если $\mathrm{Sp}\,\bar{\rho}(t,0) = 1$, то и $\mathrm{Sp}\,\rho^0_{r,a}(t,0) = 1$, как следует из (5.76). Поэтому

$$\lim_{\varepsilon\to+0}\frac{\partial}{\partial t_1}\ \mathrm{Sp}\,\rho^0_r(t+t_1,0) = -\lim_{\varepsilon\to+0}\varepsilon\ \mathrm{Sp}\{\rho^0_r(t+t_1,0) - \bar{\rho}(t+t_1,0)\} =$$
$$= \lim_{t_2\to-\infty}\dot{S}(t+t_1+t_2,0)\bar{\rho}(t+t_1+t_2,0) = 0. \quad (5.106)$$

Здесь мы воспользовались теоремой Абеля. Если предположить, что оператор B удовлетворяет принципу ослабления корреляций, то согласно (5.103), (5.105) и (5.106) имеем

$$
\begin{aligned}
\lim_{\varepsilon\to+0} \frac{\partial}{\partial t_1} \operatorname{Sp} B\rho_r^0(t+t_1, t_1) = \\
= \lim_{\varepsilon\to+0} \varepsilon \operatorname{Sp} B(-t_1) \int\limits_{-\infty}^{0} dt_2\, e^{\varepsilon t_2}\, e^{it_2 L} \int\limits_0^1 d\tau\, \bar\rho^{\tau}(t+T,0)\dot S(t+t_1+t_2,0)\times \\
\times\, \bar\rho^{1-\tau}(t+t_1+t_2,0) = \\
= \lim_{t_2\to-\infty} \operatorname{Sp} B(-t_1) \int\limits_0^1 d\tau\, \bar\rho^{\tau}(t+t_1+t_2,t_2)\times \\
\times\, \dot S(t+t_1+t_2,t_2)\bar\rho^{1-\tau}(t+t_1+t_2,t_2) = \\
= \lim_{t_2\to-\infty} \operatorname{Sp} B(-t_1)\bar\rho(t+t_1+t_2,t_2)\times \\
\times \lim_{t_2\to-\infty} \operatorname{Sp} \dot S(t+t_1+t_2,0)\bar\rho(t+t_1+t_2,0) = 0. \quad (5.107)
\end{aligned}
$$

Таким образом, среднее $\operatorname{Sp} B\rho_r^0(t+t_1,t_1)$ не зависит от времени t_1. Аналогичным образом можно рассмотреть средние с оператором $\rho_a^0(t,0)$, и мы получаем

$$
\lim_{\varepsilon\to+0} \operatorname{Sp} B\rho_{r,a}^0(t+t_1,t_1) = \lim_{\varepsilon\to+0} \operatorname{Sp} B\rho_{r,a}^0(t,0).
$$

Отсюда вытекают следующие соотношения для функций отклика:

$$
\begin{aligned}
\lim_{\varepsilon\to+0} \frac{1}{i\hbar} \operatorname{Sp}[A(t_1),\, B]\rho_{r,a}^0(t+t_1,t_1) = \lim_{\varepsilon\to+0} \frac{1}{i\hbar} \operatorname{Sp}[A(t_1),\, B]\rho_{r,a}^0(t,0) = \\
= \lim_{\varepsilon\to+0} \frac{1}{i\hbar} \operatorname{Sp}[A\, B(-t_1)]\rho_{r,a}^0(t+t_1,0), \quad (5.108)
\end{aligned}
$$

и вместо (5.92)

$$
\begin{aligned}
G_{BA}^r(t,t_1) = \theta(-t_1)e^{\varepsilon t_1}\frac{1}{i\hbar} \operatorname{Sp}[B,\, A(t_1)]\rho_r^0(t,0) = \\
= \theta(-t_1)e^{\varepsilon t_1}\frac{1}{i\hbar} \operatorname{Sp}[B(-t_1),\, A]\rho_r^0(t+t_1,0). \quad (5.109)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
G_{BA}^a(t,t_1) = -\theta(t_1)e^{-\varepsilon t_1}\frac{1}{i\hbar} \operatorname{Sp}[B,\, A(t_1)]\rho_a^0(t,0) = \\
= -\theta(t_1)e^{-\varepsilon t_1}\frac{1}{i\hbar} \operatorname{Sp}[B(-t_1),\, A]\rho_a^0(t+t_1,0). \quad (5.110)
\end{aligned}
$$

Б. *Спектральные представления*

Введем спектральную интенсивность

$$\varphi^{r,a}_{BA}(t,\omega) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt_1 e^{-i\omega t_1} \frac{1}{i\hbar}\, \mathrm{Sp}[B,\ A(t_1)]\rho^0_{r,a}(t,0). \tag{5.111}$$

Тогда из определений (5.109), (5.110) следует, что

$$G^{r,a}_{BA}(t,\omega) = \frac{1}{2\pi i} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{\varphi^{r,a}_{BA}(t,\omega')}{\omega' - \omega \mp i\varepsilon}. \tag{5.112}$$

Для обычных функций Грина по равновесному распределению $\langle BA(t_1)\rangle_0 = \langle A(t_1 - i\hbar\beta)B\rangle_0$, поэтому

$$\varphi^{r,a}_{BA}(t,\omega) = \frac{1}{i\hbar}\,(e^{\beta\hbar\omega} - 1)\, I_{AB}(\omega),\ \ I_{AB}(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\omega t}\ \langle A(t)\, B\rangle_0\,.$$

В неравновесном случае $\varphi^{r,a}_{BA}(t,\omega)$ не выражается через спектральные интенсивности произведения операторов $A(t)$ и B.

В частном случае, когда огрубленный статистический оператор $\bar\rho(t,0)$ выбран таким образом, что он удовлетворяет точному уравнению Лиувилля (5.101), т.е. $\bar\rho(t,0) = \rho^0(t,0)$, из определения (5.94) операторов $\rho^0_{r,a}(t,0)$ следует, что

$$\rho^0_r(t,0) = \rho^0_a(t,0) = \rho^0(t,0) = \bar\rho(t,0).$$

Тогда

$$\varphi^r_{BA}(t,\omega) = \varphi^a_{BA}(t,\omega) = \varphi_{BA}(t,\omega)$$

и не зависит от индексов r,a. При этом для функций Грина $G^{r,a}_{BA}(t,\omega)$ получаем соотношение

$$\lim_{\varepsilon\to+0}\{G^r_{BA}(t,\omega) - G^a_{BA}(t,\omega)\} = \varphi_{BA}(t,\omega), \tag{5.113}$$

аналогичное соотношению для обычных функций Грина.

В. *Дисперсионные соотношения*

Из (5.112) следует, что функция $G^r_{BA}(t,\omega)$ аналитична в верхней, а $G^a_{BA}(t,\omega)$– в нижней полуплоскостях комплексной переменной ω. Отсюда вытекают дисперсионные соотношения вида:

$$Re\, G^{r,a}_{BA}(t,\omega) = \pm\frac{1}{\pi}\, P \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{\omega'-\omega}\, Im\, G^{r,a}_{BA}(t,\omega'),$$

$$Im\, G^{r,a}_{BA}(t,\omega) = \mp\frac{1}{\pi}\, P \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{\omega'-\omega}\, Re\, G^{r,a}_{BA}(t,\omega'), \qquad (5.114)$$

где интегралы следует понимать в смысле главного значения.

Г. *Правила сумм*

Интегрируя фурье-образы функций Грина по всем частотам, получаем точные соотношения

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, G^{r,a}_{BA}(t,\omega) = \pm\frac{\pi}{i\hbar}\,\mathrm{Sp}[B,\, A]\,\rho^0_{r,a}(t,0) \qquad (5.115)$$

и

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, \{\hbar(\omega \pm i\varepsilon)G^{r,a}_{BA}(t,\omega) - \mathrm{Sp}[B,\, A]\,\rho^0_{r,a}(t,0)\} = \mp\pi\;\mathrm{Sp}\,[B,\dot{A}]\rho^0_{r,a}(t,0), \qquad (5.116)$$

аналогичные соотношениям для обычных функций Грина.

Д. *Флуктуационно-диссипационная теорема*

Свойство (5.108) позволяет сформулировать флуктуационно-диссипационную теорему для квазилинейного приближения в виде

$$\chi^r_{BA}(t,\omega) = \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{(\varepsilon - i\omega)t_1}\frac{1}{i\hbar}\,\mathrm{Sp}[A(t_1),\, B]\rho^0_r(t,0), \qquad (5.117)$$

$$\chi^a_{BA}(t,\omega) = -\int\limits_{0}^{\infty} dt_1\, e^{-(\varepsilon + i\omega)t_1}\frac{1}{i\hbar}\,\mathrm{Sp}[A(t_1),\, B]\rho^0_a(t,0); \qquad (5.118)$$

формулы для адмиттансов, выражающие флуктуационно-диссипационную теорему Кубо [177], получаются из (5.117), если $\rho^0_{r,a}(t,0)$ заменить на ρ^0

и воспользоваться тождеством (5.90)

$$\chi^r_{BA}(\omega) = \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{(\varepsilon - i\omega)t_1} \int\limits_{0}^{\beta} d\tau \left\langle B\dot{A}(t_1 + i\hbar\tau)\right\rangle_0, \tag{5.119}$$

$$\chi^a_{BA}(\omega) = -\int\limits_{0}^{\infty} dt_1\, e^{-(\varepsilon + i\omega)t_1} \int\limits_{0}^{\beta} d\tau \left\langle B\dot{A}(t_1 + i\hbar\tau)\right\rangle_0. \tag{5.120}$$

Е. *Симметрия при отражении времени*

При инверсии времени произвольный оператор B переходит в крамерсовский сопряженный оператор $B^\times$, причем

$$B^\times = K\, B\, K^{-1}, \tag{5.121}$$

где $K = UK_0$ – антиунитарный оператор, состоящий из некоторого унитарного оператора U, зависящего от вида оператора B (например, для системы из одного электрона $U = i\sigma_y$, где σ_y– вторая из матриц Паули), и оператора комплексного сопряжения K_0 [120]. При наличии магнитного поля $\mathcal{H}$ и (или) вращения с угловой скоростью Ω операция (5.121) включает изменение знака $\mathcal{H}$ и Ω. При этом величина, комплексно сопряженная свертке $\operatorname{Sp} BC$ двух произвольных операторов B и C, равна

$$(\operatorname{Sp}\, B\, C)^*_{\mathcal{H},\Omega} = (\operatorname{Sp}\, B^\times\, C^\times)^*_{-\mathcal{H},-\Omega} = (\operatorname{Sp}\, C^+\, B^+)_{\mathcal{H},\Omega}, \tag{5.122}$$

где, например, B^+ есть оператор, эрмитово сопряженный оператору B. Отсюда вытекает соотношение

$$(\operatorname{Sp}\, B\, C)_{\mathcal{H},\Omega} = (\operatorname{Sp}\, C^{\times +}\, B^{\times +})_{-\mathcal{H},-\Omega} = (\operatorname{Sp}\, B^{\times +}\, C^{\times +})_{-\mathcal{H},-\Omega}, \tag{5.123}$$

лежащее в основе свойств симметрии при инверсии времени различных средних, корреляционных функций и функций Грина [37, 177, 117]. Для операторов физических величин обычно

$$B^\times = \varepsilon_B\, B^+, \quad B^{\times +} = \varepsilon_B\, B, \quad \varepsilon_B = \pm 1. \tag{5.124}$$

В частности, $H^\times(t) = H(t) = H(-t)$, $H^\times = H$, $\rho_0^\times = \rho_0$. Гейзенберговы операторы удовлетворяют соотношению симметрии $B(t) = e^{itL}B$

$(B(t)^\times = B^\times(-t))$. Для статистических операторов $\rho(t,0)$ и $\rho^0(t,0)$, удовлетворяющих точным уравнениям Лиувилля (5.77) и (5.101), соответственно получаем соотношения симметрии

$$\rho^\times(-t,0) = \rho(t,0), \quad \rho^{0\times}(-t,0) = \rho^0(t,0). \tag{5.125}$$

Симметрия неравновесного статистического оператора $\rho_{r,a}(t,0)$ при инверсии времени зависит от симметрии огрубленного распределения $\bar{\rho}(t,0)$. При запаздывающей форме граничных условий нас интересует только поведение оператора $\bar{\rho}(t,0)$ при больших временах t. Физически совершенно очевидно, что при опережающей форме граничных условий состояние системы на больших отрицательных временах должно описываться тем же распределением $\bar{\rho}(t,0)$, но обращенным во времени. Другими словами, оператор должен удовлетворять соотношению симметрии

$$\bar{\rho}^\times(t,0) = \bar{\rho}(-t,0), \quad \bar{\rho}^\times(-t,0) = \bar{\rho}(t,0). \tag{5.126}$$

При этом оператор $\bar{\rho}(t,0)$ можно считать эрмитовым: $\bar{\rho}^+(t,0) = \bar{\rho}(t,0)$. Теперь из уравнений движения (5.91) для неравновесного статистического оператора и явных выражений (5.90) следует, что

$$\begin{aligned} &\rho_r^\times(t,0) = \rho_a(-t,0), \quad \rho_a^\times(t,0) = \rho_r(-t,0),\\ &\qquad\qquad \rho_r^+(t,0) = \rho_r(t,0), \quad \rho_a^+(t,0) = \rho_a(t,0). \end{aligned} \tag{5.127}$$

Аналогично

$$\begin{aligned} &\rho_r^{0\times}(t,0) = \rho_a^0(-t,0), \quad \rho_a^{0\times}(t,0) = \rho_r^0(-t,0),\\ &\qquad\qquad \rho_r^{0+}(t,0) = \rho_r^0(t,0), \quad \rho_a^{0+}(t,0) = \rho_a^0(t,0), \end{aligned} \tag{5.128}$$

т.е. фундаментальные решения уравнений Лиувилля преобразуются друг через друга при обращении времени. Теперь с помощью формул (5.123), (5.124), (5.127) и (5.128) получаем (в дальнейшем будем считать, что $\Omega = 0$)

$$\begin{aligned} \langle B\rangle_r^{t,\mathcal{H}} &= \mathrm{Sp}\{B\,\rho_r(t,0)\}_{\mathcal{H}} = \mathrm{Sp}\{B^{\times+}\rho_r^{\times+}(t,0)\}_{-\mathcal{H}} =\\ &= \varepsilon_B\,\mathrm{Sp}\{B\rho_a(-t,0)\}_{-\mathcal{H}} = \varepsilon_B\,\langle B\rangle_a^{-t,-\mathcal{H}},\\ \langle B\rangle_a^{t\mathcal{H}} &= \varepsilon_B\,\langle B\rangle_r^{-t,-\mathcal{H}}. \end{aligned} \tag{5.129}$$

Для базисных операторов $\mathcal{P}_n$ имеем

$$\langle \mathcal{P}_n\rangle_r^{t,\mathcal{H}} = \varepsilon_B\,\langle \mathcal{P}_n\rangle_a^{-t,-\mathcal{H}} \tag{5.130}$$

и, кроме того,

$$\langle \mathcal{P}_n \rangle_r^{t,\mathcal{H}} = \mathrm{Sp}\{\mathcal{P}_n \rho_r(t,0)\}_{\mathcal{H}} = \mathrm{Sp}\{\mathcal{P}_n \bar{\rho}(t,0)\}_{\mathcal{H}} = \langle \mathcal{P}_n \rangle^{t,\mathcal{H}},$$
$$\langle \mathcal{P}_n \rangle_a^{-t,-\mathcal{H}} = \mathrm{Sp}\{\mathcal{P}_n \rho_a(-t,0)\}_{-\mathcal{H}} = \mathrm{Sp}\{\mathcal{P}_n \bar{\rho}(-t,0)\}_{-\mathcal{H}} = \langle \mathcal{P}_n \rangle^{-t,-\mathcal{H}}. \quad (5.131)$$

Таким образом, в случае граничных условий запаздывающего типа при больших положительных временах t неравновесное состояние системы описывается макроскопическими переменными $\langle \mathcal{P}_n \rangle^{t,\mathcal{H}}$, а в случае граничных условий опережающего типа при больших отрицательных временах и противоположном направлении магнитного поля – макроскопическими переменными $\langle \mathcal{P}_n \rangle^{-t,-\mathcal{H}}$. Свойство (5.126) симметрии огрубленного распределения автоматически обеспечивает совместность соотношений (5.130) и (5.131).

Для функций отклика $\varphi_{BA}^{r,a}(t,t_1,\mathcal{H})$ получаем следующие соотношения симметрии при отражении времени:

$$\varphi_{BA}^{r}(t,t_1,\mathcal{H}) = \frac{1}{i\hbar}\mathrm{Sp}\{[B,\,A(t_1)]\rho_r^0(t,0)\}_{\mathcal{H}} =$$
$$= -\varepsilon_B\varepsilon_A\frac{1}{i\hbar}\mathrm{Sp}\{[B,\,A(-t_1)]\rho_a^0(-t,0)\}_{-\mathcal{H}} \quad (5.132)$$

или

$$\varphi_{BA}^{r}(t,t_1,\mathcal{H}) = -\varphi^a_{B^{\times+}A^{\times+}}(-t,-t_1,-\mathcal{H}) =$$
$$= -\varepsilon_B\varepsilon_A\varphi_{BA}^{a}(-t,-t_1,-\mathcal{H}). \quad (5.133)$$

Аналогично можно получить свойства симметрии временных корреляционных функций по неравновесному статистическому оператору $\rho_{r,a}(t,0)$ или $\rho^0_{r,a}(t,0)$. При замене $\rho^0_{r,a}(t,0)$ на ρ_0 соотношения (5.132) и (5.133) переходят в известные свойства симметрии равновесных корреляционных функций.

Из соотношения (5.133) вытекает, что

$$\varphi_{BA}^{r}(t,\omega,\mathcal{H}) = \varepsilon_A\varepsilon_B\varphi_{BA}^{a}(-t,-\omega,-\mathcal{H}), \quad (5.134)$$

откуда следует свойство симметрии для функций Грина:

$$G_{BA}^{r}(t,\omega,\mathcal{H}) = \varepsilon_A\varepsilon_B\, G_{BA}^{a}(-t,-\omega,-\mathcal{H}). \quad (5.135)$$

Отметим, что соотношения (5.129)–(5.131), (5.133) и (5.135) имеют место только для операторов A и B, обладающих свойством (5.124).

Теория возмущений по взаимодействию для функций Грина квазилинейного приближения

Функции Грина (5.92) и адмиттансы (5.117), (5.118) квазилинейного по $F(t)$ приближения можно разложить в ряды по взаимодействию подсистем V. Это можно сделать, построив обычные цепочки уравнений для функций Грина. Покажем сначала, как получается прямое разложение отклика по V.

Для краткости ограничимся рассмотрением только запаздывающих решений. Интегральное уравнение для неравновесного статистического оператора можно в этом случае записать в следующем виде:

$$\rho(t,0) = \rho^{00}(t,0) - i \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L_0}\, \{L_V + L_f(t+t_1)\}\rho(t+t_1,0),$$

$$\rho^{00}(t,0) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L_0}\, \bar{\rho}(t+t_1,0). \qquad (5.136)$$

Для получения квазилинейной поправки $\Delta\rho(t,0)$ представим $\rho(t,0)$ в виде

$$\rho(t,0) = \rho^{0}(t,0) + \Delta\rho(t,0), \qquad (5.137)$$

где согласно уравнению (5.75)

$$\Delta\rho(t,0) = -i \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\, L_f(t+t_1)\, \rho^{0}(t+t_1,0). \qquad (5.138)$$

В свою очередь, статистический оператор $\rho^0(t,0)$ удовлетворяет интегральному уравнению

$$\rho^{0}(t,0) = \rho^{00}(t,0) - i \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L_0}\, L_V\, \rho^{0}(t+t_1,0), \qquad (5.139)$$

которое следует из уравнения Лиувилля с источником (5.100). Подставляя (5.137) и (5.139) в уравнение (5.136), получаем интегральное уравнение для поправки к неравновесному статистическому оператору

$$\Delta\rho(t,0) = -i \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L_0} \{ L_f(t+t_1)\rho^0(t+t_1,0) + L_V\, \Delta\rho(t+t_1,0)\, \}, \tag{5.140}$$

откуда

$$\Delta\rho(t,0) = \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \ldots \int\limits_{-\infty}^{0} dt_n\, e^{\varepsilon t_n}\, e^{it_1 L_0} L_V \times$$
$$\times\; e^{it_2 L_0} L_V \ldots e^{it_{n-1} L_0} L_V e^{it_n L_0} L_f(t + t_1 + \ldots + t_n)\rho^0(t + t_1 + \ldots + t_n, 0), \tag{5.141}$$

где $\rho^0(t,0)$ дается итерационным рядом, получаемым из интегрального уравнения (5.139):

$$\rho^0(t,0) = \rho^{00}(t,0) + \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \ldots \int\limits_{-\infty}^{0} dt_n\, e^{\varepsilon t_n}\, e^{it_1 L_0} L_V\, e^{it_2 L_0} \times$$
$$\times\; L_V \ldots e^{it_n L_0} L_V \rho^{00}(t + t_1 + t_2 \ldots + t_n, 0). \tag{5.142}$$

Подставляя эти разложения в формулу для отклика квазилинейного приближения $\delta \langle B \rangle^t = \mathrm{Sp}\, B \Delta\rho(t,0)$, получаем разложение правой части по степеням взаимодействия V.

Другая схема теории возмущений получается при использовании цепочек уравнений для функций Грина и идеи массового оператора. Цепочки уравнений можно получить, дифференцируя функцию Грина $G_{BA}(t,t_1)$ по времени t_1. Поскольку согласно свойству (5.109) от t_1 зависит только оператор $A(t_1)$, структура цепочек получается почти такой же, как в теории обычных функций Грина [37].

В качестве примера рассмотрим часто встречающийся случай, когда уравнения движения для операторов A и B имеют следующий вид:

$$\dot{B} = -i\omega_B B + \dot{B}_{(V)}, \quad \dot{A} = i\omega_B A + \dot{A}_{(V)},$$
$$\dot{B}_{(V)} = iL_V B, \quad \dot{A}_{(V)} = iL_V A, \tag{5.143}$$

где ω_B – с-число. Допустим, что огрубленное распределение $\bar{\rho}(t,0)$ коммутирует со свободным гамильтонианом H_0, т.е. $iL_0\bar{\rho}(t,0) = 0$. Тогда, дифференцируя функцию Грина $G_{BA}(t,t_1)$ (5.109) по t_1, получаем

$$\frac{\partial}{\partial t}G_{BA}(t,t_1) = -\delta(t_1)\frac{1}{i\hbar}\,\mathrm{Sp}\,[BA]\rho^0(t,0) + (\varepsilon + i\omega_B)G_{BA}(t,t_1) + G^1_{BA}(t,t_1), \tag{5.144}$$

где

$$G^1_{BA}(t,t_1) = \theta(-t_1)\,e^{\varepsilon t_1}\frac{1}{i\hbar}\,\mathrm{Sp}\,[B,\dot{A}_{(V)}(t_1)]\rho^0(t,0) = \\ = \theta(-t_1)\,e^{\varepsilon t_1}\frac{1}{i\hbar}\,\mathrm{Sp}\,[B(-t_1),\dot{A}_{(V)}]\rho^0(t+t_1,0). \tag{5.145}$$

Дифференцируя (5.145) по t_1, находим второе уравнение цепочки и т.д.:

$$\frac{\partial}{\partial t}G^1_{BA}(t,t_1) = -\delta(t_1)\frac{1}{i\hbar}\,\mathrm{Sp}\,[B\dot{A}_{(V)}]\rho^0(t,0) + \\ + (\varepsilon + i\omega_B)G^1_{BA}(t,t_1) + G^2_{BA}(t,t_1), \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \tag{5.146}$$

Здесь

$$G^2_{BA}(t,t_1) = \theta(-t_1)\,e^{\varepsilon t_1}\frac{1}{i\hbar}\,\mathrm{Sp}\,\{[\dot{A}_{(V)},\dot{B}_{(V)})]\rho^0(t,0) + \\ + [B\dot{A}_{(V)}(t_1)]\frac{\partial}{\partial t}\rho^0(t,0)\}. \tag{5.147}$$

Переходя к фурье-представлению по времени, запишем цепочку уравнений (5.144), (5.146) ... в виде

$$(i(\omega-\omega_B)-\varepsilon)G_{BA}(t,\omega) = -\frac{1}{i\hbar}\,\mathrm{Sp}[BA]\rho^0(t,0) + G^1_{BA}(t,\omega), \tag{5.148}$$

$$(i(\omega-\omega_B)-\varepsilon)G^1_{BA}(t,\omega) = -\frac{1}{i\hbar}\,\mathrm{Sp}[B\dot{A}_{(V)}]\rho^0(t,0) + G^2_{BA}(t,\omega), \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \tag{5.149}$$

Введем массовый оператор для функции Грина

$$M_{BA}(t,\omega) = \frac{G^1_{BA}(t\omega)}{G_{BA}(t,\omega)}. \tag{5.150}$$

Тогда (5.148) решается относительно $G_{BA}(t,\omega)$:

$$G_{BA}(t,\omega) = \frac{-(i\hbar)^{-1}\,\mathrm{Sp}[B,\ A]\rho^0(t,0)}{i(\omega-\omega_B)-\varepsilon-M_{BA}(t,\omega)}. \tag{5.151}$$

Вычислим массовый оператор в неисчезающем приближении (втором) по V. Отметим прежде всего, что выражение

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho^0(t,0) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\, e^{it_1 L}\, \frac{\partial}{\partial t_1}\bar{\rho}(t+t_1,0) \tag{5.152}$$

в нашем случае имеет, по крайней мере, второй порядок малости по V. Это имеет место как в разновидностях метода неравновесного статистического оператора, так и в методе основного кинетического уравнения [117]. Поэтому с точностью до членов второго порядка малости по V функция (5.147) равна

$$\theta(-t_1)\, e^{\varepsilon t_1}\, \frac{1}{i\hbar}\, \mathrm{Sp}\, [e^{it_1 L_0}\dot{A}_{(V)},\, \dot{B}_{(V)}\,]\bar{\rho}(t,0). \tag{5.153}$$

Допустим, что магнитное поле равно нулю, а операторы A и B имеют противоположную четность в смысле (5.124). Тогда коммутатор $(i\hbar)^{-1}[B,\, A]$ не меняется при последовательном выполнении крамерсова и эрмитова сопряжений, в то время как оператор $(i\hbar)^{-1}[B,\, \dot{A}_{(V)}]$ меняет знак при таком преобразовании. Отсюда следует, что с точностью до членов второго порядка по V неоднородность в уравнении (5.148) отлична от нуля, а в уравнении (5.149) равна нулю. Учитывая, что в нулевом приближении по взаимодействию V $\rho^0(t,0) = \bar{\rho}(t,0)$, находим явное выражение для массового оператора борновского приближения

$$M_{BA}(t,\omega) = \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{t_1(\varepsilon - i\omega)}\, \frac{\mathrm{Sp}\, [\dot{B}_{(V)},\, e^{it_1 L_0}\dot{A}_{(V)}]\bar{\rho}(t,0)}{\mathrm{Sp}\, [B\, A]\bar{\rho}(t,0)}. \tag{5.154}$$

Разделив это выражение на вещественную и мнимую части, можно найти сдвиг частот для собственных движений и их затухание в неравновесной системе. Аналогично можно построить поправки высших порядков по V к массовому оператору.

5.4. Отклик неравновесной системы на термическое возмущение

В линейной теории необратимых процессов кинетические коэффициенты, описывающие реакцию слабонеравновесных систем на возмущение термического типа (коэффициенты диффузии, теплопроводности, вязкости и т.д.), можно представить в виде фурье-образов временных корреляционных функций от операторов соответствующих потоков по статистически равновесному состоянию системы [153, 173]. Адмиттансы такого типа по структуре совершенно аналогичны выражениям для кинетических коэффициентов, возникающих в теории реакции равновесных систем на возмущение механического типа, которые можно представить в виде добавочного слагаемого в гамильтониане системы, описывающего взаимодействие ее с полем внешних сил. Именно это обстоятельство позволяет вычислять реакцию на термическое возмущение с помощью косвенных методов путем введения фиктивных внешних сил, действие которых на систему идентично действию термического возмущения [148, 95]. Отклик на термическое возмущение в линейной теории можно вычислять также и непосредственно, исходя, например, из гипотезы Онсагера [163] о характере затухания флуктуаций или путем использования локально-равновесного распределения в качестве начального условия для нахождения статистического оператора системы [191, 153]. Покажем, что различные варианты метода неравновесного статистического оператора, использующие представление его в виде функционала от локально-равновесного распределения, дают единый универсальный метод построения отклика слабонеравновесных систем на возмущения термического типа. Соответствующие кинетические коэффициенты в случае линейного отклика неравновесной системы на возмущение термического типа также выражаются через фурье-образы временных корреляционных функций по статистическому распределению, описывающему невозмущенный неравновесный процесс.

Итак, пусть мы имеем неравновесную систему, состояние которой описывается набором средних значений операторов $\mathcal{P}_n$. Если механическое возмущение системы можно описать, введя член взаимодействия с внешним полем в гамильтониан системы, то термические возмущения можно описать, введя добавку к оператору энтропии:

$$S(t,0) = \Phi(t) + \sum_n \mathcal{P}_n \, \mathcal{F}_n(t) = S_0(t,0) + \delta S(t,0),$$
$$S_0(t,0) = \Phi_0(t) + \sum_n \mathcal{P}_n \mathcal{F}_{n0}(t), \;\; \delta S(t,0) = \delta\Phi(t) + \sum_n \mathcal{P}_n \, \delta\mathcal{F}_n(t), \tag{5.155}$$

где $\delta\mathcal{F}_n(t)$– добавки к термодинамическим силам, описывающим термическое возмущение. Далее

$$
\begin{gathered}
\langle P_n\rangle^t = -\frac{\delta\Phi(t)}{\delta\mathcal{F}_n(t)}, \quad \mathcal{F}_n(t) = \frac{\delta S(t)}{\delta\langle P_n\rangle^t}, \\
\langle P_n\rangle_0^t = -\frac{\delta\Phi_0(t)}{\delta\mathcal{F}_{n0}(t)}, \quad \mathcal{F}_{n0}(t) = \frac{\delta S_0(t)}{\delta\langle \mathcal{P}_n\rangle_0^t},
\end{gathered} \tag{5.156}
$$

$$
\begin{gathered}
\Phi(t) = \ln \mathrm{Sp}\, \exp\{-\sum_n \mathcal{P}_n\mathcal{F}_n(t)\}, \quad \Phi_0(t) = \ln \mathrm{Sp}\, \exp\{-\sum_n \mathcal{P}_n\mathcal{F}_{n0}(t)\}, \\
S(t) = \Phi(t) + \sum_n \langle\mathcal{P}_n\rangle^t \mathcal{F}_n(t), \qquad S_0(t) = \Phi_0(t) + \sum_n \langle\mathcal{P}_n\rangle_0^t \mathcal{F}_{n0}(t).
\end{gathered} \tag{5.157}
$$

Очевидно, что величины $\langle\mathcal{P}_n\rangle_0^t$, $\mathcal{F}_{n0}(t)$, $\Phi_0(t)$, $S_0(t)$ характеризуют невозмущенный неравновесный процесс. В линейном приближении по термическому возмущению квазиравновесное распределение принимает вид

$$
\rho_q(t,0) = e^{-S(t,0)} = \rho_{q0}(t,0) + \delta\rho_q(t,0), \tag{5.158}
$$

$$
\rho_{q0}(t,0) = e^{-S_0(t,0)}, \quad \delta\rho_q(t,0) = -\int_0^1 d\tau \rho_{q0}^{\tau}(t,0)\, \delta S(t,0)\, \rho_{q0}^{1-\tau}(t,0), \tag{5.159}
$$

$$
\delta S(t,0) = \sum_n \{\mathcal{P}_n - \langle\mathcal{P}_n\rangle_0^t\}\delta\mathcal{F}_n(t), \tag{5.160}
$$

$$
\begin{gathered}
\langle\mathcal{P}_n\rangle^t = \mathrm{Sp}\ \mathcal{P}_n\rho_q(t,0), \qquad \langle\mathcal{P}_n\rangle_0^t = \mathrm{Sp}\, \mathcal{P}_n\rho_{q0}(t,0), \\
\delta\langle\mathcal{P}_n\rangle^t = \langle\mathcal{P}_n\rangle^t - \langle\mathcal{P}_n\rangle_0^t = -\sum_m (\mathcal{P}_n, \mathcal{P}_m)^t\, \delta\mathcal{F}_m(t),
\end{gathered} \tag{5.161}
$$

$$
(\mathcal{P}_n, \mathcal{P}_m)^t = \int_0^1 d\tau\ \mathrm{Sp}\{\mathcal{P}_n\, \rho_{q0}^{\tau}(t,0)\, (\mathcal{P}_m - \langle\mathcal{P}_m\rangle_0^t)\, \rho_{q0}^{1-\tau}(t,0)\}. \tag{5.162}
$$

Будем считать для простоты, что гамильтониан системы H не зависит от времени. Запишем неравновесный статистический оператор в форме канонического распределения квазиинтегралов движения [40]. В линейном приближении по термическому возмущению для неравновесного статистического оператора имеем

$$\rho(t,0) = \exp\{-\tilde{S}(t,0)\} = \rho_0(t,0) + \delta\rho(t,0),$$

$$\tilde{S}(t,0) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} S(t+t_1, t_1) = S(t,0) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} \dot{S}(t+t_1, t_1),$$

$$S(t,t_1) = e^{it_1 H/\hbar}\, S(t,0)\, e^{-it_1 H/\hbar}, \quad \dot{S}(t,t_1) = e^{it_1 H/\hbar}\, \dot{S}(t,0)\, e^{-it_1 H/\hbar}. \tag{5.163}$$

Здесь

$$\dot{S}(t,0) = \frac{\partial}{\partial t} S(t,0) + \frac{1}{i\hbar}[S(t,0),\, H]. \tag{5.164}$$

При этом

$$\rho_0(t,0) = \exp\{-\tilde{S}_0(t,0)\} = \exp\{-\varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} S_0(t+t_1, t_1)\,\}, \tag{5.165}$$

$$\delta\rho(t,0) = -\int\limits_0^1 d\tau \rho_0^\tau(t,0)\, \delta S(t,0) \rho_0^{1-\tau}(t,0) + \\ + \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int\limits_0^1 d\tau \rho_0^\tau(t,0)\, \delta\dot{S}(t+t_1, t_1) \rho_0^{1-\tau}(t,0), \tag{5.166}$$

$$\delta\dot{S}(t,0) = \Delta_0 \sum_n \{\dot{\mathcal{P}}_n \delta\mathcal{F}_n(t) + \mathcal{P}_n \delta\dot{\mathcal{F}}_n(t)\}. \tag{5.167}$$

Здесь для произвольного оператора A

$$\Delta_0 A = A - \operatorname{Sp} A\rho_0(t,0), \qquad \dot{\mathcal{P}}_n = (i\hbar)^{-1}[\mathcal{P}_n, H], \quad \delta\dot{\mathcal{F}}_n(t) = \frac{\partial}{\partial t}\delta\mathcal{F}_n(t).$$

Обобщенные кинетические уравнения, которые определяют эволюцию во времени невозмущенных неравновесных характеристик системы $\mathcal{F}_{n0}(t)$ или $\langle\mathcal{P}_n\rangle_0^t$, имеют вид

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\mathcal{P}_n\rangle_0^t = -\sum_m \frac{\delta^2\Phi_0(t)}{\delta\mathcal{F}_{n0}(t)\delta\mathcal{F}_{m0}(t)}\,\dot{\mathcal{F}}_{m0}(t) = \operatorname{Sp}\dot{\mathcal{P}}_n\rho_0(t,0) \tag{5.168}$$

или

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{F}_{n0}(t) = -\sum_m \frac{\delta^2 S_0(t)}{\delta \langle \mathcal{P}_n \rangle_0^t \, \delta \langle \mathcal{P}_m \rangle_0^t} \ \mathrm{Sp}\, \dot{\mathcal{P}}_m \rho_0(t,0). \tag{5.169}$$

При наличии термического возмущения

$$\frac{\partial}{\partial t}\{\langle \mathcal{P}_n \rangle_0^t + \delta \langle \mathcal{P}_n \rangle^t\} = -\ \mathrm{Sp}\, \dot{\mathcal{P}}_n \rho_0(t,0) + \mathrm{Sp}\, \dot{\mathcal{P}}_n \delta\rho(t,0). \tag{5.170}$$

Принимая во внимание уравнения (5.170), (5.166) и (5.167), получаем

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta \langle \mathcal{P}_n \rangle^t = -\frac{\partial}{\partial t}\sum_m (\mathcal{P}_n, \mathcal{P}_m)^t \delta\mathcal{F}_m(t) = -\sum_m (\dot{\mathcal{P}}_n, |\mathcal{P}_m)^t \delta\mathcal{F}_m(t) +$$
$$+ \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} \sum_m \{(\dot{\mathcal{P}}_n|\dot{\mathcal{P}}_m(t_1))^t \delta\mathcal{F}_m(t+t_1) + (\dot{\mathcal{P}}_n|\mathcal{P}_m(t_1))^t \delta\dot{\mathcal{F}}_m(t+t_1)\}. \tag{5.171}$$

Уравнения (5.171) – линейные, описывающие развитие во времени малого отклонения от невозмущенного неравновесного состояния системы, обусловленного термическим возмущением. Корреляционные функции, входящие в выражение (5.171)

$$(A|B)^t = \int\limits_0^1 d\tau\ \mathrm{Sp}\{\, A\rho_0^\tau(t,0)\,(\Delta_0 B)\,\rho_0^{1-\tau}(t,0)\}, \tag{5.172}$$

определяют кинетические коэффициенты, зависящие от невозмущенных макроскопических переменных $\langle \mathcal{P}_n \rangle_0^t$ и $\mathcal{F}_{n0}(t)$.

Используя формулы (5.163), (5.165) и (5.167) для неравновесного статистического оператора, легко записать и линейную поправку к среднему значению произвольного оператора B, обусловленную включением термического возмущения

$$\delta \langle B \rangle^t = -\sum_m (B|\mathcal{P}_m)^t \delta\mathcal{F}_m(t) + \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} \sum_m \{(B|\dot{\mathcal{P}}_m(t_1))^t \delta\mathcal{F}_m(t+t_1) +$$
$$+ (B|\mathcal{P}_m(t_1))^t \delta\dot{\mathcal{F}}_m(t+t_1)\}, \qquad \delta \langle B \rangle^t = \mathrm{Sp}\ B\delta\rho(t,0). \tag{5.173}$$

Если до включения термического возмущения система находилась в состоянии термодинамического равновесия, то статистические операторы $\rho_0(t,0) = \rho_{q0}(t,0) = \rho_0$, где ρ_0 – равновесное каноническое распределение Гиббса. В этом случае корреляционные функции (5.162) и (5.172) совпадают и выражение (5.173) дает обычное выражение для отклика равновесной системы на термическое возмущение через равновесные корреляционные функции вида

$$(A,\, B(t))_0 = \frac{1}{\beta}\int\limits_0^{\beta} d\lambda\, \langle\, A, B(t+i\hbar\lambda) - \langle B\rangle_0\, \rangle_0\,. \qquad (5.174)$$

Глава 6

Теория неравновесных процессов в кристаллической решетке твердого тела

Релаксация упорядоченного импульса электронов

Рассмотрим систему заряженных частиц в постоянном магнитном поле, взаимодействующих с хаотически распределенными рассеивающими центрами, например систему носителей тока проводящего кристалла в поле примесных центров. Будем считать, что магнитное поле H направлено по оси z. Гамильтониан такой системы запишем в виде

$$H = \sum_j \{\frac{p_j^2}{2m} + V(x_j)\} = H_0 + V, \tag{6.1}$$

где $x_j,\ p_j = -i\hbar\partial/\partial x_j - (e/c)A(x_j)$ – компоненты координаты и кинетического импульса j-ой частицы с массой m и зарядом e; $\mathbf{A}(x) = \frac{1}{2}[\mathbf{H}\times\mathbf{x}]$– векторный потенциал постоянного магнитного поля $rot\mathbf{A} = \mathbf{H}$; $V(x)$– потенциал системы примесей с координатами $\mathbf{X}_n$,

$$V(x) = \sum_n U(\mathbf{x} - \mathbf{X}_n) = \sum_{q\neq 0} G_q\, e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}}\, \rho_{-q},$$

$$\rho_q = \sum_n e^{i\mathbf{q}\mathbf{X}_n}, \quad G(q) = \int dx\, U(x)\, e^{-iqx}. \tag{6.2}$$

Объем системы будем считать равным единице.

Допустим, что в нашей системе существует макроскопический импульс частиц
$$\langle \mathbf{P} \rangle^t = \mathrm{Sp}\ \mathbf{P}\,\rho(t), \quad \mathbf{P} = \sum_j \mathbf{P}_j. \tag{6.3}$$

Найдем уравнение движения, описывающее релаксацию этой величины к равновесию за счет рассеяния импульса частиц на примесях.

Равновесное состояние системы описывается распределением Гиббса:
$$\rho_0 = e^{-S_0}, \qquad S_0 = -\beta\Omega + \beta(H - \mu\,N).$$

Нас интересует неравновесное состояние системы, которое описывается средними значениями интегралов движения H и N, так что набор операторов имеет следующий вид:
$$\mathcal{P}_n = \{\mathbf{P},\, H,\, N\}.$$

Соответствующий набор интенсивных переменных $\mathcal{F}_n(t)$ запишем в виде
$$\mathcal{F}_n(t) = \{-\beta\,\mathbf{V}(t),\, \beta(t),\, -\beta(t)\mu(t)\},$$

где $\mathbf{V}(t)$ имеет смысл массовой скорости частиц, а $\beta(t)$ и $\mu(t)$– неравновесные значения обратной эффективной температуры и химического потенциала системы.

Поскольку $\langle \mathbf{P} \rangle_0 = 0$, то $\delta \langle \mathbf{P} \rangle^t = \mathrm{Sp}\,\mathbf{P}\rho(t) - \mathrm{Sp}\,\mathbf{P}\rho_0 = \langle \mathbf{P} \rangle^t$. Такое неравновесное состояние в каждый момент времени можно оценить с помощью следующего квазиравновесного распределения:
$$\rho_q(t) = e^{-S(t)}, \qquad S(t) = \Phi(t) + \beta(t)(H - \mu(t)N) - \beta\,\mathbf{V}(t)\mathbf{P}. \tag{6.4}$$

В слабонеравновесном состоянии можно разложить оператор $\rho_q(t)$ с точностью до членов, линейных по макроскопическим параметрам:
$$\beta\,\mathbf{V}(t), \quad \delta\beta(t) = \beta(t) - \beta, \quad \delta\mu(t) = \mu(t) - \mu.$$

Имеем
$$\begin{aligned} S(t) &= S_0 + \delta S(t), \\ \delta S(t) &= \delta\Phi(t) - \beta\,\mathbf{V}(t)\mathbf{P} + \delta\beta(t)\,(H - \mu N) - \beta\delta\mu(t)\,N = \\ &= S_0 + \Delta\{-\beta\,\mathbf{V}(t)\mathbf{P} + \delta\beta(t)\,(H - \mu N) - \beta\delta\mu(t)N\}, \end{aligned} \tag{6.5}$$
$$\Delta A = A - \langle A \rangle_0\,.$$

Таким образом,

$$\rho_q(t) = \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau\, \rho_0^\tau\, \delta S(t)\, \rho_0^{1-\tau} + \ldots =$$

$$= \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau\, \Delta\{-\beta\, \mathbf{V}(t)\mathbf{P}(i\hbar\beta\tau) + \delta\beta(t)\,(H - \mu N) - \beta\delta\mu(t)N\}\rho_0 + \ldots. \tag{6.6}$$

Найдем отсюда средние $\delta\left\langle \mathbf{P}\right\rangle^t = \left\langle \mathbf{P}\right\rangle^t$, $\delta\left\langle H\right\rangle^t = 0$ и $\delta\left\langle N\right\rangle^t = 0$. Имеем

$$\begin{aligned} \left\langle P^\alpha\right\rangle^t = -(P^\alpha, \delta S(t))_0 = \beta(P^\alpha, P^\beta)_0 V^\beta(t),& \\ \delta\left\langle H\right\rangle^t = -\delta\beta(t)(H, H-\mu N)_0 + \beta\delta\mu(t)(H, N)_0 = 0,& \\ \delta\left\langle N\right\rangle^t = -\delta\beta(t)(N, H-\mu N)_0 + \beta\delta\mu(t)(N, N)_0 = 0.& \end{aligned} \tag{6.7}$$

Из двух последних соотношений следует, что $\delta\beta(t) = 0$, $\delta\mu(t) = 0$. Эти равенства вытекают из того обстоятельства, что оператор импульса $\mathbf{P}$ ортогонален к обоим инвариантам H и N распределения Гиббса ρ_0:

$$(H, \mathbf{P})_0 = 0, \quad (N, \mathbf{P})_0 = 0.$$

Поэтому формулы (6.5), (6.6) фактически имеют вид

$$S(t) = S_0 + \delta S(t), \qquad \delta S(t) = -\Delta\beta\mathbf{P}\mathbf{V}, \tag{6.8}$$

$$\rho_q(t) \simeq \rho_0 + \int\limits_0^1 d\tau\, \Delta\beta\mathbf{V}(t)\mathbf{P}(i\hbar\beta\tau)\rho_0. \tag{6.9}$$

Перейдем к круговым переменным

$$P^\pm = P^x \pm iP^y, \qquad V^\pm(t) = V^x \pm iV^y(t)$$

Построим неравновесный статистический оператор в линейном приближении по $V^\alpha(t)$:

$$\rho(t) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L} \rho_q(t+t_1) =$$

$$= \rho_0 + \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \int\limits_0^1 d\tau \Delta P^\alpha(t_1 + i\hbar\beta\tau)\beta\, V^\alpha(t+t_1)\rho_0 =$$

$$= \rho_0 + \beta \int\limits_0^1 d\tau \Delta\{P^z(i\hbar\beta\tau)V^z(t) + \frac{1}{2}P^+(i\hbar\beta\tau)V^-(t) + \frac{1}{2}P^-(i\hbar\beta\tau)V^+(t)\} -$$

$$-\beta \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \int\limits_0^1 d\tau \Delta\{\dot{P}^z(t_1 + i\hbar\beta\tau)V^z(t+t_1) + \frac{1}{2}\dot{P}^+(t_1+i\hbar\beta\tau)V^-(t+t_1) +$$

$$+ \frac{1}{2}\dot{P}^-(t_1 + i\hbar\beta\tau)V^+(t+t_1) + P^z(t_1 + i\hbar\beta\tau)\dot{V}^z(t+t_1) +$$

$$+ \frac{1}{2}P^+(t_1 + i\hbar\beta\tau)\dot{V}^-(t+t_1) + \frac{1}{2}P^-(t_1+i\hbar\beta\tau)\dot{V}^+(t+t_1)\}\rho_0. \tag{6.10}$$

Вычисление матриц $(P^\alpha, P^\gamma)_0$

Поскольку $P^\alpha = m\dot{x}^\alpha$, где $x^\alpha = \sum_j x_j^\alpha$ и $(i\hbar)^{-1}[x^\alpha,\, P^\gamma] = N\,\delta_{\alpha\gamma}$, имеем

$$\beta(P^\alpha, P^\gamma)_0 = \beta m(P^\alpha, \dot{x}^\gamma)_0 = \frac{\beta m}{i\hbar}(P^\alpha, [x^\gamma,\, H])_0 = \frac{m}{i\hbar}(P^\alpha, [x^\gamma, S_0])_0 =$$

$$= \frac{m}{i\hbar}\int\limits_0^1 d\tau\, \mathrm{Sp}\{P^\alpha e^{-\tau S_0}[x^\gamma, S_0]e^{(\tau-1)S_0}\} = \frac{i\, m}{\hbar}\,\mathrm{Sp}\{P^\alpha[x^\gamma, e^{-S_0}]\} =$$

$$= \frac{m}{i\hbar}\,\langle[x^\gamma, P^\alpha]\rangle_0 = \delta_{\alpha\gamma} m\, n_0, \tag{6.11}$$

где $n_0 = \langle N\rangle_0$– концентрация частиц и мы использовали тождество Кубо

$$[x^\gamma, e^{-S_0}] = -\int\limits_0^1 d\tau e^{-\tau S_0}[x^\gamma, S_0]e^{(\tau-1)S_0}.$$

Учитывая формулу (6.11), имеем

$$\langle P^\alpha\rangle^t = m\, n_0\, V^\alpha(t). \tag{6.12}$$

Согласно формуле (6.12)

$$\dot{V}^z = \frac{1}{m\,n_0}\left\langle \dot{P}^z \right\rangle^t, \qquad \dot{V}^\pm = \frac{1}{m\,n_0}\left\langle \dot{P}^\pm \right\rangle^t. \tag{6.13}$$

Будем считать, что гамильтониан системы инвариантен по отношению к вращениям вокруг оси z. При повороте на угол ϕ по часовой стрелке в пространстве импульсов $P^z \to P^z, P^\pm \to P^\pm e^{\pm\phi}$. Отсюда вытекает ряд правил отбора для равновесных средних и корреляционных функций. Пусть U_ϕ – оператор поворота в импульсном пространстве на угол ϕ. Имеем

$$\begin{gathered} U_\phi\, H\, U_\phi^{-1} = H, \qquad U_\phi\, N\, U_\phi^{-1} = N, \quad U_\phi\,\rho_0\, U_\phi^{-1} = \rho_0, \\ \left\langle (P^z)^n\,(P^+)^{n_1}\,(P^-)^{n_2}\right\rangle_0 = \left\langle U_\phi (P^z)^n\,(P^+)^{n_1}\,(P^-)^{n_2} U_\phi^{-1}\right\rangle_0 = \\ = e^{i\phi(n_1-n_2)}\left\langle (P^z)^n\,(P^+)^{n_1}\,(P^-)^{n_2}\right\rangle_0. \end{gathered} \tag{6.14}$$

Выбирая угол ϕ в этом равенстве так, чтобы выполнялось соотношение $\phi(n_1-n_2) = \pi$, находим, что средние (6.14) обращаются в нуль, если число операторов P^+ не равно числу операторов P^-. Кроме того, (6.14) обращается в нуль при общем нечетном числе P^α, за счет антисимметрии этих средних при инверсии координат $x_j \to -x_j, \quad \partial/\partial x_j \to -\partial/\partial x_j$. Из этих результатов следует, что обращаются в нуль следующие корреляционные функции:

$$\begin{gathered} (P^z,\, P^\pm)_0 = 0, \quad (P^z,\, P^\pm(t))_0 = (P^\pm,\, P^z(t))_0 = 0, \\ (P^\pm,\, P^\pm)_0 = 0, \quad (P^\pm,\, P^\pm(t))_0 = 0 \end{gathered} \tag{6.15}$$

и все их производные по времени. Учитывая эти правила отбора, усредним по неравновесному статистическому оператору (6.10) операторные уравнения движения для компонент P^z, $P^\pm$:

$$\begin{gathered} \frac{d}{dt}\,P^z = \dot{P}^z = \dot{P}^z_{(V)}, \\ \frac{d}{dt}\,P^\pm = \dot{P}^\pm = \mp i\omega_0 P^\pm + \dot{P}^\pm_{(V)}, \end{gathered} \tag{6.16}$$

где $\omega_0 = eH/mc$ – циклотронная частота, а $\dot{P}^\alpha_{(V)} = (i\hbar)^{-1}[P^\alpha,\, V]$. При выводе этих соотношений мы учли, что

$$\frac{1}{i\hbar}[P^\pm,\, H_0] = \mp i\omega_0\, P^\pm, \qquad \frac{1}{i\hbar}[P^z,\, H_0] = 0.$$

Усреднение уравнений (6.16) с учетом формул (6.13) дает

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\langle P^z\right\rangle^t = \beta(\dot{P}^z, P^z)_0 V^z(t) - \beta\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\{(\dot{P}^z, \dot{P}^z(t_1))_0 V^z(t+t_1)+$$
$$+ (\dot{P}^z, P^z(t_1))_0 \frac{1}{mn_0}\left\langle \dot{P}^z\right\rangle^{t+t_1}\},$$
$$\frac{\partial}{\partial t}\left\langle P^\pm\right\rangle^t = \frac{\beta}{2}(\dot{P}^\pm, P^\mp)_0 V^\pm(t) - \frac{\beta}{2}\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\{(\dot{P}^\pm, \dot{P}^\mp(t_1))_0 V^\pm(t+t_1)+$$
$$+ (\dot{P}^\pm, P^\mp(t_1))_0 \frac{1}{mn_0}\left\langle \dot{P}^\pm\right\rangle^{t+t_1}\}. \qquad (6.17)$$

Перейдем к фурье-компонентам по времени:

$$V^\alpha(t) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\omega}{2\pi}V^\alpha(\omega)\, e^{-i\omega t}, \qquad \left\langle P^\alpha\right\rangle^t = \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\omega}{2\pi}\left\langle P^\alpha\right\rangle^\omega\, e^{-i\omega t}.$$

Тогда уравнения(6.17) принимают вид

$$-i\omega m n_0 V^z(\omega) = -(P^z, \dot{P}^z)_0\beta V^z(t) - (\dot{P}^z, \dot{P}^z)_0^{\omega_+}\beta V^z(\omega)-$$
$$-(\dot{P}^z, P^z)_0^{\omega_+}\frac{\beta}{mn_0}\left\langle \dot{P}^z\right\rangle^\omega,$$
$$-i\omega m n_0 V^\pm(\omega) = (P^\pm, \dot{P}^\mp)_0\frac{\beta}{2}V^\pm(\omega) - (\dot{P}^\pm, P^\mp)_0^{\omega_+}\frac{\beta}{2}V^\pm(\omega)-$$
$$-(\dot{P}^\pm, P^\mp)_0^{\omega_+}\frac{\beta}{mn_0}\left\langle \dot{P}^\pm\right\rangle^\omega, \quad (6.18)$$

где $(\ldots,\ldots)_0^{\omega_+}$ – корреляционные функции, например

$$(\dot{P}^z, \dot{P}^z)_0^{\omega_+} \equiv (\dot{P}^z, \dot{P}^z)_0^{\omega+i\varepsilon} = \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\varepsilon - i\omega)}(\dot{P}^z, \dot{P}^z(t))_0.$$

Исключим из уравнений (6.18) средние потоки $\left\langle \dot{P}^\alpha\right\rangle^\omega$. Для этого усредним по распределению (6.10) операторы P^α. Поскольку

$$\mathrm{Sp}\, P^\alpha\rho(t) = \mathrm{Sp}\, P^\alpha\rho_q(t),$$

получаем

$$\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\{(P^z, \dot{P}^z(t_1))V^z(t+t_1) + (P^z, P^z(t_1))\frac{1}{mn_0}\left\langle \dot{P}^z \right\rangle^{t+t_1}\} = 0,$$
$$\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1}\{(P^{\pm}, \dot{P}^{\mp}(t_1))_0 V^{\pm}(t+t_1) + (P^{\pm}, P^{\mp}(t_1))_0\frac{1}{mn_0}\left\langle \dot{P}^{\pm} \right\rangle^{t+t_1}\} = 0, \tag{6.19}$$

или в фурье-представлении

$$(P^z, \dot{P}^z)_0^{\omega_+}V^z(\omega) + (P^z, P^z)_0^{\omega_+}\frac{1}{mn_0}\left\langle \dot{P}^z \right\rangle^{\omega} = 0,$$
$$(P^{\pm}, \dot{P}^{\mp})_0^{\omega_+}V^{\pm}(\omega) + (P^{\pm}, P^{\mp})_0^{\omega_+}\frac{1}{mn_0}\left\langle \dot{P}^{\pm} \right\rangle^{\omega} = 0. \tag{6.20}$$

Из этих равенств можно найти $\left\langle \dot{P}^{\alpha} \right\rangle^{\omega}$ и подставить их в уравнения (6.18), которые принимают вид

$$i\omega V^z(\omega) = L^{zz}(\omega_+)V^z(\omega), \qquad i\omega V^{\pm}(\omega) = L^{\pm\mp}(\omega_+)V^{\pm}(\omega), \tag{6.21}$$

где

$$L^{zz}(\omega_+) = \frac{\beta}{mn_0}\{(\dot{P}^z, \dot{P}^z)_0^{\omega_+} - \frac{(\dot{P}^z, P^z)_0^{\omega_+}(P^z, \dot{P}^z)_0^{\omega_+}}{(P^z, P^z)_0^{\omega_+}}\},$$
$$L^{+-}(\omega_+) = \frac{\beta}{2mn_0}\{(P^+, \dot{P}^-)_0^{\omega_+} + (\dot{P}^+, \dot{P}^-)_0^{\omega_+} - \frac{(\dot{P}^+, P^-)_0^{\omega_+}(P^+, \dot{P}^-)_0^{\omega_+}}{(P^+, P^-)_0^{\omega_+}}\}. \tag{6.22}$$

Выражение для L^{-+} получается из L^{+-}, если знаки $(+)$ и $(-)$ поменять местами.

Здесь мы учли, что корреляционная функция в первом члене правой части продольного уравнения (6.18) обращается в нуль:

$$(P^z,\, \dot{P}^z)_0 = -(\dot{P}^z,\, P^z)_0 = -(P^z,\, \dot{P}^z)_0 = 0$$

(см. свойства корреляционных функций).

Корреляционная функция $(P^+,\, \dot{P}^-)_0$ – чисто мнимая, поскольку

$$(P^+,\, \dot{P}^-)_0^* = -(P^-,\, \dot{P}^+)_0 = -(\dot{P}^-,\, P^+)_0 = -(P^+,\, \dot{P}^-)_0.$$

Обозначим

$$\frac{(P^+,\,\dot P^-)_0}{(P^+,\,P^-)_0}=\frac{\beta}{2mn_0}(P^+,\,\dot P^-)=i\omega_0+\frac{\beta}{2mn_0}(P^+,\,\dot P^-_{(V)})_0=i\Omega_0. \quad (6.23)$$

Разность $\Omega_0-\omega_0$ частот прецессии возникает за счет взаимодействия V с рассеивателями. Нетрудно видеть, что оставшиеся члены в кинетических коэффициентах (6.22) не содержат вкладов нулевого порядка по V:

$$L^{zz}(\omega_+)=\frac{\beta}{mn_0}\{(\dot P^z_{(V)},\dot P^z_{(V)})_0^{\omega_+}-\frac{(\dot P^z_{(V)},P^z)_0^{\omega_+}\,(P^z,\dot P^z_{(V)})_0^{\omega_+}}{(P^z,P^z)_0^{\omega_+}}\},$$
$$L^{+-}(\omega_+)=i\Omega_0+\frac{\beta}{2mn_0}\{(\dot P^+_{(V)},\dot P^-_{(V)})_0^{\omega_+}-\frac{(\dot P^+_{(V)},P^-)_0^{\omega_+}\,(P^+,\dot P^-_{(V)})_0^{\omega_+}}{(P^+,P^-)_0^{\omega_+}}\}. \quad (6.24)$$

Это выражение можно также переписать в виде

$$L^{zz}(\omega_+)=\frac{\beta}{mn_0}\left(\dot P^z-P^z\frac{(\dot P^z,P^z)_0^{\omega_+}}{(P^z,P^z)_0^{\omega_+}},\,\dot P^z-P^z\frac{(P^z,\dot P^z)_0^{\omega_+}}{(P^z,P^z)_0^{\omega_+}}\right)_0^{\omega_+},$$
$$L^{+-}(\omega_+)=i\Omega_0+\frac{\beta}{2mn_0}\left(\dot P^+-P^+\frac{(\dot P^+,P^-)_0^{\omega_+}}{(P^+,P^-)_0^{\omega_+}},\,\dot P^--P^-\frac{(P^+,\dot P^-)_0^{\omega_+}}{(P^+,P^-)_0^{\omega_+}}\right)_0^{\omega_+}. \quad (6.25)$$

Величины $\dot P^\alpha_{(V)}$ представляют собой, очевидно, оператор полной силы, действующей на частицы со стороны рассеивающих центров. Видно, что кинетические коэффициенты выражаются через корреляционные функции этих сил, из которых вычитаются линейные комбинации компонент импульса.

Рассмотрим значения этих коэффициентов при $\omega=0$. Предположим, что все корреляционные функции

$$(P^\alpha,\,P^\gamma)_0^{\omega_+},\quad (P^\alpha,\,\dot P^\gamma,P^-)_0^{\omega_+},\quad (\dot P^\alpha,\dot P^\gamma)_0^{\omega_+}$$

конечны при $\omega=0$. Если в выражении (6.23) провести интегрирование по частям, например

$$(\dot P^+,\dot P^-)_0^{0_+}=(\dot P^+,P^-)_0-\lim_{\varepsilon\to+0}i\varepsilon(\dot P^+,P^-)_0^+=-(P^-,\,\dot P^+)_0,$$

$$(P^+, \dot{P}^-)_0^{0_+} = (P^+, P^-)_0 - \lim_{\varepsilon\to+0} i\varepsilon (P^+, P^-)_0^{0_+} = (P^+,\ P^-)_0,$$

то получим

$$(\dot{P}^z,\ \dot{P}^z)_0^{0_+} = \int\limits_{-\infty}^{0} dte^{\varepsilon t}(\dot{P}^z,\ \dot{P}^z(t))_0 = 0,$$

$$(P^+,\ \dot{P}^-)_0 + (\dot{P}^+,\ \dot{P}^-)_0^{0_+} = (P^+,\ \dot{P}^-)_0 + \int\limits_{-\infty}^{0} dte^{\varepsilon t}(\dot{P}^+,\ \dot{P}^-(t))_0 = 0, \tag{6.26}$$

так что

$$L^{zz}(0_+) = \frac{mn_0}{\beta}\frac{1}{(P^z, P^z)_0^{0_+}} = \frac{mn_0}{\beta\int\limits_{-\infty}^{0} dte^{\varepsilon t}(P^z,\ P^z(t))_0},$$

$$L^{+-}(0_+) = \frac{2mn_0}{\beta}\frac{1}{(P^+, P^-)_0^{0_+}} = \frac{2mn_0}{\int\limits_{-\infty}^{0} dte^{\varepsilon t}(P^+,\ P^-(t))_0}, \tag{6.27}$$

поскольку согласно формуле (6.7)

$$(P^z, P^z)_0 = \frac{mn_0}{\beta}; \qquad (P^+, P^-)_0 = \frac{2mn_0}{\beta}. \tag{6.28}$$

Формулы (6.27) определяют затухание $\Gamma_\parallel$ и $\Gamma_\perp$ макроскопических переменных $\langle P^z\rangle^t$ и $\langle P^+\rangle^t$ в марковском пределе и частоту прецессии Ω поперечных компонент импульса:

$$L^{zz}(0_+) = \frac{(P^z, P^z)_0}{\int\limits_{-\infty}^{0} dte^{\varepsilon t}(P^z,\ P^z(t))_0} = \Gamma_\parallel,$$

$$L^{+-}(0_+) = \frac{(P^+, P^-)}{\int\limits_{-\infty}^{0} dte^{\varepsilon t}(P^+,\ P^-(t))_0} = i\Omega + \Gamma_\perp. \tag{6.29}$$

Из формул (6.25) следует, что

$$\Gamma_\parallel = \frac{\beta}{mn_0}\left(\dot{P}^z_{(V)} - P^z\frac{(\dot{P}^z_{(V)}, P^z)_0^{\omega_+}}{(P^z, P^z)_0^{\omega_+}},\ \dot{P}^z_{(V)} - P^z\frac{(P^z, \dot{P}^z_{(V)})_0^{\omega_+}}{(P^z, P^z)_0^{\omega_+}}\right)_0. \tag{6.30}$$

Эта величина вещественна, так как операторы P^z, $\dot{P}^z_{(V)}$ эрмитовы. Действительно, например,

$$(P^z, P^z(t))^*_0 = (P^z, P^z(t))_0,$$

$$[(P^z, P^z)^{0+}_0]^* = \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} (P^z, P^z(t))^*_0 = (P^z, P^z)^{0+}_0.$$

Далее

$$\Omega = \Omega_0 + \frac{\beta}{2mn_0} Im \left(\dot{P}^+_{(V)} - P^+ \frac{(\dot{P}^+_{(V)}, P^-)^{0+}_0}{(P^+, P^-)^{0+}_0}, \, \dot{P}^-_{(V)} - P^- \frac{(P^+, \dot{P}^-_{(V)})^{0+}_0}{(P^+, P^-)^{0+}_0} \right)^{0_+}_0, \tag{6.31}$$

и

$$\Gamma_\perp = \frac{\beta}{2mn_0} Re \left((\dot{P}^+_{(V)}, \dot{P}^-_{(V)})^{0+}_0 - \frac{(\dot{P}^+_{(V)}, P^-)^{0+}_0 (P^+, \dot{P}^-_{(V)})^{0+}_0}{(P^+, P^-)^{0+}_0} \right). \tag{6.32}$$

Формулы для $\Gamma_\parallel, \Gamma_\perp$ получены из нестационарных кинетических коэффициентов (6.22) в пределе $\omega \to 0$. Если бы искали стационарный предел иначе, сразу положив в разложении (6.10) $V^\alpha = \text{const}$, $\dot{V}^\alpha = 0$, то, очевидно, вместо формул (6.22) получили бы

$$L^{zz}(0_+) = \frac{\beta}{mn_0} (\dot{P}^z, \dot{P}^z(t))^{0+}_0 = \frac{\beta}{mn_0} \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} (\dot{P}^z, \dot{P}^z(t))_0 = 0,$$

$$L^{+-}(0_+) = \frac{\beta}{2mn_0} \{ (P^+, \dot{P}^-)_0 + \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} (\dot{P}^+, \dot{P}^-(t))_0 \} =$$

$$= i\Omega_0 + \frac{\beta}{2mn_0} \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} (\dot{P}^+, \dot{P}^-(t))_0 = 0. \tag{6.33}$$

Оба выражения согласно формулам (6.26) равны нулю. Отсюда видно, что правильные формулы для затухания можно получить только из нестационарной теории в пределе $\omega = 0$. Разница между этими подходами состоит в том, что в случае (6.10) производные от скоростей по времени исключаются из разложения с помощью уравнений движения, а в случае (6.33) просто полагаются равными нулю.

Выясним какую роль играет в задаче исключение временных производных $\partial V^\alpha/\partial t$. Для этой цели рассмотрим следующую аппроксимацию временных корреляционных функций $(P^\alpha, P^\gamma(t))_0$ при $(-\infty \leq\ t\ \leq\ +\infty)$:

$$(P^z, P^z(t))_0 = (P^z, P^z)\,\phi_\parallel(t), \quad \phi_\parallel(t) = e^{-\Gamma_\parallel |t|}$$
$$(P^+, P^-(t))_0 = (P^+, P^-(t))_0\,\phi_\perp(t), \quad \phi_\perp(t) = e^{-\Gamma_\perp |t| + i\Omega t}. \tag{6.34}$$

Имеем

$$\begin{aligned}
(P^z, \dot{P}^z(t))_0 &= (P^z, P^z)_0\,\dot{\phi}_\parallel(t) = -(\dot{P}^z, P^z(t))_0,\\
(\dot{P}^z, \dot{P}^z(t))_0 &= -(P^z, P^z(t))_0\,\ddot{\phi}_\parallel(t),\\
(P^+, \dot{P}^-(t))_0 &= (P^+, P^-)_0\,\dot{\phi}_\perp(t) = -(\dot{P}^+, P^-(t))_0,\\
(\dot{P}^+, \dot{P}^-(t))_0 &= -(P^+, P^-(t))_0\ddot{\phi}_\perp(t),
\end{aligned} \tag{6.35}$$

где (см. также лекцию Кубо [177])

$$\dot{\phi}_\parallel(t) = -\phi_\parallel(t)\Gamma_\parallel\, sign\, t, \qquad \ddot{\phi}_\parallel(t) = \phi_\parallel(t)\{\Gamma_\parallel^2 - 2\Gamma_\parallel \delta(t)\};$$
$$\dot{\phi}_\perp(t) = -\phi_\perp(t)\{\Gamma_\perp\, sign\, t - i\Omega\},$$
$$\ddot{\phi}_\perp(t) = \phi_\perp(t)\{(\Gamma_\perp\, sign\, t - i\Omega)^2 - 2\Gamma_\perp \delta(t)\}. \tag{6.36}$$

При выводе этих формул мы воспользовались соотношениями

$$\frac{\partial |t|}{\partial t} = \mathrm{sign}\, t = 2\theta(t) - 1; \quad (\theta(t) = 1,\, t > 0; \quad 0,\, t < 0); \quad \frac{\partial \theta(t)}{\partial t} = \delta(t).$$

Из формул видно, что в аппроксимации (6.34) корреляционные функции полных сил $\dot{P}^\alpha$, действующих на частицы,

$$(\dot{P}^z, \dot{P}^z(t))_0 = (P^z, P^z)_0\,\{2\Gamma_\parallel \delta(t) - \Gamma_\parallel^2\, e^{-\Gamma_\parallel |t|}\},$$
$$(\dot{P}^+, \dot{P}^-(t))_0 = (P^+, P^-)_0\,\{2\Gamma_\perp \delta(t) - (\Gamma_\perp\, \mathrm{sign}\, t - i\Omega)^2\, e^{-\Gamma_\perp |t| + i\Omega t}\}, \tag{6.37}$$

содержат чрезвычайно острые положительные максимумы с шириной, равной нулю, и медленно спадающие отрицательные хвосты. Мы можем связать δ-образные пики с корреляционными функциями компонент операторов полных сил, не содержащих линейных по операторам импульса членов, а медленно спадающие хвосты – с корреляционными функциями линейных по операторам импульса компонент полных сил. Поясним этот вопрос более детально.

Формулы (6.37) можно переписать в виде

$$
\begin{aligned}
(\dot{P}^z, \dot{P}^z(t))_0 &= (P^z, P^z)_0\, 2\Gamma_\| \delta(t) - \Gamma_\|^2\, (P^z,\ P^z(t))_0, \\
(\dot{P}^+, \dot{P}^-(t))_0 &= (P^+, P^-)_0\, 2\Gamma_\perp \delta(t) - (\Gamma_\perp\, sign\, t - i\Omega)^2\, (P^+,\ P^-(t))_0.
\end{aligned}
\tag{6.38}
$$

Эти соотношения показывают, что отрицательные хвосты корреляторов сил возникают оттого, что в них содержатся медленно затухающие корреляционные функции импульсов (6.34). При этом вклады в затухание положительных пиков и отрицательных хвостов при интегрировании взаимно уничтожаются (см. формулу (6.33)):

$$
Re\, \frac{\beta}{mn_0} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} (\dot{P}^z, \dot{P}^z(t))_0 = 0, \qquad Re\, \frac{\beta}{2mn_0} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} (\dot{P}^+, \dot{P}^-(t))_0 = 0,
\tag{6.39}
$$

в чем нетрудно убедиться прямым интегрированием соотношений (6.37).

Наличие в формулах (6.38) членов, пропорциональных корреляционным функциям $(P^\alpha, P^\gamma(t))_0$, означает, что операторы полных сил $\dot{P}^\alpha$ содержат слагаемые, линейные по импульсу P^α. Такие слагаемые можно выделить из операторов $\dot{P}^\alpha$ с помощью некоторой операции проектирования. Следовательно, чтобы получить конечное затухание, мы должны вычесть из формул (6.26) вклады этих проекций оператора силы на оператор импульса.

Сравнивая выражения (6.24) при $\omega = 0$ и (6.33), мы видим, что такое вычитание и проделано в формулах (6.24). Именно в этом заключается роль процедуры исключения производных от компонент скорости по времени, которая привела нас к формуле (6.24).

Покажем теперь, что при аппроксимации (6.34) в формулах (6.25) действительно происходит вычитание вклада отрицательных хвостов корреляционных функций сил (6.37). При $\omega = 0$ формулы (6.25) имеют вид

$$
\begin{aligned}
L^{zz}(0_+) &= \frac{\beta}{mn_0} \{(\dot{P}^z, \dot{P}^z)_0^{0_+} - \frac{(\dot{P}^z, P^z)_0^{0_+} (P^z, \dot{P}^z)_0^{0_+}}{(P^z, P^z)_0^{0_+}}\}, \\
L^{+-}(0_+) &== i\Omega + \frac{\beta}{2mn_0}\, Re\, \{(\dot{P}^+ \dot{P}^+)_0^{0_+} - \frac{(\dot{P}^+, P^-)_0^{0_+} (P^+, \dot{P}^-)_0^{0_+}}{(P^+, P^-)_0^{0_+}}\}.
\end{aligned}
\tag{6.40}
$$

Интегрируя формулы (6.35), имеем

$$\frac{(\dot{P}, \dot{P}^z)_0^{0_+}}{(P^z, P^z)_0} = \frac{\beta}{mn_0}(\dot{P}^z, \dot{P}^z)_0^{0_+} = \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, 2\,\Gamma_\parallel \delta(t) - \Gamma_\parallel, \tag{6.41}$$

причем первое слагаемое происходит от δ-образного пика, а второе от отрицательного хвоста у корреляционной функции (6.37). Далее

$$-\frac{\beta}{mn_0}\frac{(\dot{P}^z, P^z)_0^{0_+}(P^z, \dot{P}^z)_0^{0_+}}{(P^z, P^z)_0^{0_+}} = \Gamma_\parallel.$$

При подстановке этих результатов в $L^{zz}(0_+)$ получаем

$$L^{zz}(0_+) = \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} 2\Gamma_\parallel \delta(t) = \Gamma_\parallel,$$

как и должно быть. Мы специально записали формулу (6.35) в таком виде, чтобы вычитание вклада отрицательного хвоста корреляционной функции $(\dot{P}^z, \dot{P}^z)_0$ в кинетический коэффициент $L^{zz}(0_+)$ было более наглядным. Аналогично

$$\begin{aligned} \frac{(\dot{P}^+, \dot{P}^-)_0^{0_+}}{(P^+, P^-)_0} = \frac{\beta}{2mn_0}(\dot{P}^+, \dot{P}^-)_0^{0_+} &= \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, 2\,\Gamma_\perp \delta(t) - (\Gamma_\perp + i\Omega), \\ -\frac{\beta}{2mn_0}\frac{(\dot{P}^+, P^-)_0^{0_+}(P^+, \dot{P}^-)_0^{0_+}}{(P^+, P^-)_0^{0_+}} &= (\Gamma_\perp + i\Omega), \end{aligned} \tag{6.42}$$

причем в правой части первой из этих формул интегральный член представляет собой вклад δ-образного пика, а второй – отрицательного хвоста корреляционной функции $(\dot{P}^+, \dot{P}^-)_0$ (6.37).

Снова мы видим, что вклад медленно затухающего хвоста корреляционной функции $(\dot{P}^+, \dot{P}^-)_0$ в $L^{+-}(0_+)$ вычитается, так что из (6.41) получаем

$$L^{+-}(0_+) = i\Omega + \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, 2\,\Gamma_\perp \delta(t) = (\Gamma_\perp + i\Omega).$$

При вычислении кинетических коэффициентов $L^{\alpha\beta}(0_+)$ без использования аппроксимации (6.34) все эти результаты качественно остаются в силе, но δ-образные пики размываются в острые максимумы шириной $\sim \tau_c << 1/\Gamma_{\|,\perp}$. Учитывая это, точные формулы для затухания (6.29) можно записать также в следующем виде:

$$\Gamma_{\|} = \frac{\beta}{mn_0} \int\limits_{-\tau_0}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, (\dot{P}^z, \dot{P}^z)_0, \qquad \Gamma_{\perp} = \frac{\beta}{2mn_0} \int\limits_{-\tau_0}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, (\dot{P}^+, \dot{P}^-)_0, \tag{6.43}$$

где $(\tau_c < \tau_0 << 1/\Gamma_{\|,\perp})$. При $\tau_0 \to \infty$ эти выражения обращаются в нуль, как показано выше. В справедливости этих формул легко убедиться, подставляя выражения (6.37) в (6.43); в этом случае $\tau_0 \to +0$.

Перейдем к вычислению затухания на частоте ω

$$\Gamma_{\|}(\omega) = Re\, L^{zz}(\omega_+), \qquad \Gamma_{\perp}(\omega) = Re\, L^{+-}(\omega_+)$$

по теории возмущений, считая взаимодействие с рассеивающими центрами малым. Возьмем за основу формулу (6.25). Имеем

$$\dot{P}^{\alpha}_{(V)} = \frac{1}{i\hbar}\, [P^{\alpha}, V] = -\sum_j iq^{\alpha}\, G_q\, e^{iqx_j}\, \rho_{-q}. \tag{6.44}$$

Нетрудно видеть, что разложение величин $\Gamma_{\|}$ и $\Gamma_{\perp}$ по степеням взаимодействия начинается с членов второго порядка (см. формулы (6.25)). Для получения затухания во втором порядке необходимо вычислить корреляционные функции

$$(\dot{P}^{\alpha}_{(V)}, P^{\gamma})^{\omega_+}_0, \qquad (P^{\gamma}, \dot{P}^{\alpha}_{(V)})^{\omega_+}_0 \tag{6.45}$$

в первом порядке. Для этого взаимодействие V следует оставить только в коммутаторах (6.44), а средние вычислять по распределению со свободным гамильтонианом H_0. При этом будут, очевидно, возникать средние

$$\langle \rho_q \rangle_0 = \sum_n \left\langle e^{i\,\mathbf{q}\mathbf{X}_n} \right\rangle_0 = \delta_{\mathbf{q},0},$$

так что все корреляционные функции (6.45) обратятся в нуль. Таким образом, во втором порядке теории возмущений затухания $\Gamma_{\|,\perp}(\omega)$ принимают вид

$$\begin{aligned}
\Gamma(\omega)_{\|} &= \frac{\beta}{mn_0} Re \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} (\dot{P}^z_{(V)},\, \dot{P}^z_{(V)}(t))_{00}, \\
\Gamma(\omega)_{\perp} &= \frac{\beta}{2mn_0} Re \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} (\dot{P}^+_{(V)},\, \dot{P}^-_{(V)}(t))_{00}.
\end{aligned} \tag{6.46}$$

Скобками $(\ldots,\ldots)_{00}$ обозначены корреляционные функции, в которых гамильтониан H заменен на гамильтониан свободных частиц H_0.

Для вычисления величин (6.46) перейдем к представлению вторичного квантования, считая, что частицы подчиняются статистике Ферми:

$$H_0 = \sum_1 \varepsilon_1\, a_1^+ a_1, \qquad P^\alpha = \sum_{21} p_{21}^\alpha\, a_2^+ a_1,$$
$$V = \sum_{21,\vec{q}} U_{21}^q\, a_2^+ a_1\, \rho_{-q}, \qquad U_{21}^q = G_q \left\langle 2|e^{i\mathbf{qx}}|1\right\rangle,$$
$$\dot{P}_{(V)}^\alpha = -\sum_{21,\vec{q}} iq^\alpha\, U_{21}^q\, a_2^+ a_1\, \rho_{-q}. \tag{6.47}$$

Здесь a_1^+, a_1 – ферми-операторы рождения и уничтожения частиц в состояниях с энергией ε_1 и волновыми функциями $|1\rangle$; цифрами обозначены наборы квантовых чисел свободных частиц (в данном случае квантовые числа Ландау [93]). Будем считать, что диагональные матричные элементы взаимодействия $U_{11}^q = 0$. Приступим к вычислению интегралов в (6.46). Имеем

$$(\dot{P}_{(V)}^z, \dot{P}_{(V)}^z(t))_{00} = \int_0^1 d\tau\, \langle (\sum_{2'1',q'} U_{2'1'}^{q'} \rho_{-q'} iq'^z\, a_{2'}^+ a_{1'}) e^{i(t+i\hbar\beta\tau)L_0} \times$$
$$\times (\sum_{21,q} U_{21}^q \rho_{-q} iq^z\, a_2^+ a_1)\, \rangle_{00}, \tag{6.48}$$

где

$$\langle\ldots\rangle_{00} = \mathrm{Sp}\,(\ldots\rho_{00}), \qquad \rho_{00} = \frac{e^{-\beta(H_0-\mu N)}}{\mathrm{Sp}\; e^{-\beta(H_0-\mu N)}}$$

и включает усреднение по конфигурациям рассеивающих центров. Учтем соотношения

$$e^{itL_0} a_1^+ = e^{itH_0/\hbar} a_1^+ e^{-itH_0/\hbar} = e^{it\varepsilon_1/\hbar} a_1^+,$$
$$e^{itL_0} a_1 = e^{itH_0/\hbar} a_1 e^{-itH_0/\hbar} = e^{-it\varepsilon_1/\hbar} a_1, \quad \left\langle \rho_{q'}\, \rho_q \right\rangle_{00} = \delta_{q',-q}\, N_i, \tag{6.49}$$

где N_i – концентрация рассеивателей. Поясним последнее равенство. В средних по конфигурациям примесных центров

$$\langle \rho_{q'} \rho_q \rangle_{00} = \left\langle \sum_{nn'} e^{i\mathbf{q}'\mathbf{X}_{n'} + i\mathbf{q}\mathbf{X}_n} \right\rangle_{00}$$

из–за инвариантности по отношению к выбору начала отсчета координат примесей $\mathbf{X}_n \to \mathbf{X}_n + \mathbf{a}$, $\mathbf{X}_{n'} \to \mathbf{X}_{n'} + \mathbf{a}$, где $\mathbf{a}$ – постоянный вектор, должно выполняться соотношение $\mathbf{q}' = -\mathbf{q}$. Оставшаяся экспонента

$$e^{i\mathbf{q}(\mathbf{X}_n - \mathbf{X}_{n'})}$$

при хаотическом распределении рассеивателей вносит вклад в среднее только при $n = n'$, и этот вклад равен числу примесей в единице объема.

Далее

$$\left\langle\, a^+_{2'} a_{1'}\, a^+_2 a_1 \right\rangle_{00} = \delta_{1'2}\, \delta_{12'}\, f_1(1 - f_2) + \delta_{1'2'}\delta_{12} f_1\, f_{1'}, \tag{6.50}$$

где

$$f_1 = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + 1}$$

есть равновесная функция распределения Ферми. Вклад второго слагаемого в правой части формулы (6.50) в среднее (6.48) равен нулю, так как обращаются в нуль диагональные матричные элементы $U^q_{11} = U^q_{1'1'} = 0$.

Таким образом, выражение (6.48) приводится к виду

$$(\dot{P}^z_{(V)}, \dot{P}^z_{(V)}(t))_0 = \int\limits_0^1 d\tau \sum_{21,q} U^{-q}_{12} U^q_{21} (q^z)^2\, N_i f_1(1 - f_2) e^{i(t + i\hbar\beta\tau)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/\hbar} =$$

$$= \sum_{21,q} |U^q_{21}|^2 (q^z)^2\, N_i f_1(1 - f_2) e^{it/\hbar(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \left(\frac{1 - e^{-\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}}{\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \right), \tag{6.51}$$

поскольку $(U^{-q}_{12})^* = U^q_{21}$.

Подставив (6.51) в формулу (6.46) и учитывая, что

$$Re \int\limits_{-\infty}^0 dt e^{(\varepsilon - i\omega + i\omega_{21})t} = Re \frac{i}{\omega - \omega_{21} + i\epsilon} = \pi\, \delta(\omega_{21} - \omega),$$

$$f_1(1 - f_2)(1 - e^{-\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}) = f_1(1 - f_2) - f_2(1 - f_1) = f_1 - f_2,$$

получаем

$$\Gamma_{\|}(\omega) = \frac{\pi}{m n_0 \omega} \sum_{21\vec{q}} |U^q_{21}|^2\, (q^z)^2\, N_i (f_1 - f_2)\, \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \hbar\omega) =$$

$$= \frac{\pi\beta}{\hbar m n_0} \left(\frac{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}{\beta\hbar\omega} \right) \sum_{21\vec{q}} |U^q_{21}|^2\, (\hbar q^z)^2\, N_i f_1(1 - f_2)\, \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \hbar\omega). \tag{6.52}$$

При $\beta\hbar\omega < 1$ (при этом, очевидно, и $\hbar\omega < \bar{\varepsilon}$, где $\bar{\varepsilon}$ – средняя кинетическая энергия частицы) это выражение можно разложить в ряд по малым параметрам $\beta\hbar\omega$ и $\hbar\omega/\bar{\varepsilon}$.

В нулевом приближении по этим малым параметрам получаем статическое затухание:

$$\Gamma_{\parallel} = \frac{\pi\beta}{\hbar m n_0} \sum_{21\vec{q}} |U_{21}^q|^2 \, (\hbar q^z)^2 \, N_i f_1 \, (1 - f_2) \, \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1). \tag{6.53}$$

Аналогично вычисляется и поперечное затухание:

$$\Gamma_{\perp}(\omega) = \frac{\pi\beta}{2\hbar m n_0 \omega} \sum_{21\vec{q}} |U_{21}^q|^2 \, q_{\perp}^2 \, N_i (f_1 - f_2) \, \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \hbar\omega) =$$
$$= \frac{\pi\beta}{2\hbar m n_0 \omega} \left(\frac{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}{\beta\hbar\omega} \right) \sum_{21\vec{q}} |U_{21}^q|^2 \, q_{\perp}^2 \, N_i f_1 (1 - f_2) \, \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \hbar\omega),$$
$$q_{\perp} = q_x^2 + q_y^2. \tag{6.54}$$

В нулевом порядке по $\beta\hbar\omega < 1$, $\hbar\omega/\bar{\varepsilon}$ имеем

$$\Gamma_{\perp} = \frac{\pi\beta}{2\hbar m n_0} \sum_{21\vec{q}} |U_{21}^q|^2 \, q_{\perp}^2 \, N_i f_1 \, (1 - f_2) \, \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1). \tag{6.55}$$

Релаксация температуры в двухтемпературной системе

Рассмотрим систему, состоящую из двух слабо взаимодействующих подсистем, находящихся при разных температурах T_1 и T_2. При большой разнице масс частиц в подсистемах или вообще в случае малого эффективного сечения рассеяния обмен энергией между подсистемами происходит медленно. Будем изучать процессы релаксации энергии (или температур) подсистем при достижении равновесия в линейном приближении по отклонениям температур $\delta T_{12} = T_{1,2} - T$ от их равновесного значения $T = 1/\beta$.

Впервые задача о релаксации температур в двухтемпературной системе для случая частиц с кулоновским взаимодействием рассматривалась Ландау [91], а затем рядом других авторов в теории плазмы, магнитного резонанса и магнитной релаксации, в теории горячих электронов и др. [1]

[1]См., например, монографии [31, 87].

Ввиду большого числа возможных приложений и для иллюстрации общих положений развиваемого метода рассмотрим эту задачу детально.

Запишем гамильтониан системы в виде

$$H = H_1 + H_2 + V, \tag{6.56}$$

где H_1, H_2 – гамильтонианы взаимодействующих подсистем, а V– малое взаимодействие между ними. Будем считать, что коммутаторы H_1 и H_2 коммутируют между собой: $[H_1, H_2] = 0$. Прежде всего стоит отметить, что формулировка задачи зависит от определения понятия подсистем. Если мы принимаем за подсистемы объекты с гамильтонианами H_1 и H_2, то их суммарная энергия очевидно не сохраняется. Таким образом, это естественное определение эквивалентно введению третьей подсистемы (или резервуара энергии), соответствующей гамильтониану взаимодействия V.

Возможны и другие более искусственные определения, сохраняющие суммарную энергию подсистем. Например, за гамильтонианы подсистем можно выбрать операторы

$$H_1, \qquad H_2 + V$$

(см. работы [3, 177]), где такое разбиение было выполнено в неявном виде, или

$$H_1 + \frac{1}{2}V, \qquad H_2 + \frac{1}{2}V.$$

Если взаимодействие V между подсистемами мало, то такое различие между разбиениями несущественно. Если же взаимодействие V не является малым, то его следует рассматривать именно как третью подсистему. Такая ситуация встречается в теории магнитного резонанса и магнитной релаксации, где в качестве отдельной подсистемы принято рассматривать секулярную часть диполь-дипольного или обменное взаимодействие спинов [3, 26].

Итак, примем за гамильтонианы подсистем операторы H_1 и H_2. Пусть в равновесии в системе существует каноническое распределение Гиббса:

$$\rho_0 = \exp\{-\beta(F + H)\} = \exp\{-S_0\}, \qquad -\beta F \equiv \Phi_0 = \ln \operatorname{Sp} e^{-\beta H}.$$

Неравновесное состояние системы будем описывать средними значениями операторов

$$H,\ H_1,\ H_2$$

(набор $\mathcal{P}_n$) и сопряженными с ними интенсивными макропараметрами

$$\beta(t) = \beta + \delta\beta(t), \quad \beta_1(t) = \beta + \delta\beta_1(t), \quad \beta_2(t) = \beta + \delta\beta_2(t)$$

(набор функций $\mathcal{F}_n(t)$), имеющими смысл обратных эффективных температур. Такое неравновесное состояние с точки зрения вычисления средних значений операторов H, H_1, H_2 (и только этих) описывается квазиравновесным статистическим оператором

$$\begin{gathered} \rho_q(t) = e^{-S(t)}, \\ S(t) = \Phi(t) + \beta(t)H + \delta\beta_1(t)H_1 + \delta\beta_2(t)H_2, \\ \Phi(t) = \ln \mathrm{Sp}\; exp\{-\beta(t)H - \beta_1(t)H_1 - \beta_2(t)H_2\}. \end{gathered} \tag{6.57}$$

При малых отклонениях от равновесия имеем

$$\begin{gathered} S(t) = S_0 + \delta S(t), \qquad S_0 = -\beta F + \beta H, \\ \delta S(t) = \delta\Phi(t) + \delta\beta(t)H + \delta\beta_1(t)H_1 + \delta\beta_2(t)H_2. \end{gathered} \tag{6.58}$$

Поскольку

$$\delta\Phi(t) = -\delta\beta(t)\left\langle H\right\rangle_0 - \delta\beta_1(t)\left\langle H_1\right\rangle_0 - \delta\beta_2(t)\left\langle H_2\right\rangle_0,$$

то

$$\begin{gathered} \delta S(t) = \Delta\{H\delta\beta(t) + H_1\delta\beta_1(t) + H_2\delta\beta_2(t)\}, \\ \Delta A = A - \left\langle A\right\rangle_0; \qquad \left\langle \ldots\right\rangle_0 = \mathrm{Sp}(\ldots\rho_0). \end{gathered} \tag{6.59}$$

Разложение квазиравновесного распределения (6.57) в линейном приближении по отклонению от равновесия имеет вид

$$\rho_q(t) = \rho_0 - \int_0^1 d\tau\rho_0^\tau\Delta\{H\delta\beta(t) + H_1\delta\beta_1(t) + H_2\delta\beta_2(t)\}. \tag{6.60}$$

Исключим теперь параметр $\delta\beta(t)$, соответствующий интегралу движения H. Имеем

$$\begin{aligned} \delta\left\langle H\right\rangle = \left\langle H\right\rangle^t - \left\langle H\right\rangle_0 = \\ = -\delta\beta(t)(H,H)_0 - \delta\beta_1(t)(H,H_1) - \delta\beta_2(t)(H,H_2)_0 = 0. \end{aligned} \tag{6.61}$$

Отсюда

$$\delta\beta(t) = -\delta\beta_1(t)\frac{(H,H_1)_0}{(H,H)_0} - \delta\beta_2(t)\frac{(H,H_2)_0}{(H,H)_0}, \tag{6.62}$$

где мы снова ввели корреляционные функции. Из этой формулы видно, что операторы H_1 и H_2 не ортогональны по отношению к полному гамильтониану H.

Подставляя выражение (6.62) в (6.60), имеем

$$\rho_q(t) = \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau \Delta\{\tilde{H}_1(i\hbar\beta\tau)\delta\beta_1(t) + \tilde{H}_2(i\hbar\beta\tau)\delta\beta_2(t)\}\rho_0. \qquad (6.63)$$

Здесь мы ввели новые операторы

$$\tilde{H}_1 = H_1 - H\frac{(H_1, H)_0}{(H,H)_0}, \qquad \tilde{H}_2 = H_2 - H\frac{(H_2, H)_0}{(H,H)_0}, \qquad (6.64)$$

которые уже ортогональны H, т.е.

$$(H, \tilde{H}_1)_0 = 0, \qquad (H, \tilde{H}_2)_0 = 0.$$

Построим теперь неравновесный статистический оператор системы в линейном приближении по $\delta\beta_i(t)$, $i = 1, 2$:

$$\rho(t) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^0 dt_1\, e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L} \rho_q(t + t_1),$$

$$\rho(t) = \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau \Delta\{\tilde{H}_1(i\hbar\beta\tau)\delta\beta_1(t) + \tilde{H}_2(i\hbar\beta\tau)\delta\beta_2(t)\}\rho_0 +$$

$$+ \int\limits_{-\infty}^0 dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \int\limits_0^1 d\tau \Delta\{\dot{\tilde{H}}_1(t_1 + i\hbar\beta\tau)\delta\beta_1(t+t_1) + \dot{\tilde{H}}_2(t_1 + i\hbar\beta\tau)\delta\beta_2(t+t_1) +$$

$$+ \tilde{H}_1(t_1 + i\hbar\beta\tau)\delta\dot{\beta}_1(t+t_1) + \tilde{H}_2(t_1 + i\hbar\beta\tau)\delta\dot{\beta}_2(t+t_1)\}\rho_0. \qquad (6.65)$$

Найдем связь между отклонениями средних энергий и температур подсистем $\delta T_i(t) = -\delta\beta_i(t)/(\beta)^2$, $(i = 1, 2)$. Усредняя операторы $\tilde{H}_i$, $(i = 1, 2)$, по распределению (6.63), находим

$$\delta\left\langle \tilde{H}_1 \right\rangle^t = G_{11}\delta T_1(t) + G_{12}\delta T_2(t),$$

$$\delta\left\langle \tilde{H}_2 \right\rangle^t = G_{21}\delta T_1(t) + G_{22}\delta T_2(t), \qquad (6.66)$$

где коэффициенты G_{ik} определяются следующими равенствами:

$$G_{ik} = \beta^2(\tilde{H}_i\tilde{H}_k)_0 = G_{ki},\ (i,k) = 1,2\,;$$
$$G_{ik} = \frac{\delta\left\langle \tilde{H}_i\right\rangle^t}{\delta T_k(t)} = \frac{\delta\left\langle \tilde{H}_k\right\rangle^t}{\delta T_i(t)}. \tag{6.67}$$

Эти величины представляют собой дифференциальные теплоемкости подсистем, вычисленные при условии постоянства их суммарной средней энергии $\langle H\rangle^t = \langle H\rangle_0$. Например,

$$G_{11} = \beta^2(\tilde{H}_1\tilde{H}_1)_0 = \beta^2\{(H_1,H_1)_0 - \frac{(H_1,H)_0(H,H_1)_0}{(H,H)_0}\},$$
$$G_{12} = \beta^2(\tilde{H}_1\tilde{H}_2)_0 = \beta^2\{(H_1,H_2)_0 - \frac{(H_1,H)_0(H,H_2)_0}{(H,H)_0}\}. \tag{6.68}$$

Необходимо подчеркнуть, что коэффициенты G_{ik} не совпадают с обычными теплоемкостями C_{ik}, вычисляемыми в условиях, когда полная средняя энергия не фиксируется. Такие теплоемкости получаются, если в разложении (6.60) считать $\delta\beta(t)$ независимым параметром. Тогда, усредняя операторы H, H_1 и H_2 по распределению (6.60), будем иметь

$$\delta\langle H\rangle^t = \beta^2(H,H)_0\delta T(t) + \beta^2(H,H_1)_0\delta T_1(t) + \beta^2(H,H_2)_0\delta T_2(t),$$
$$\delta\langle H_1\rangle^t = \beta^2(H_1,H)_0\delta T(t) + \beta^2(H_1,H_1)_0\delta T_1(t) + \beta^2(H_1,H_2)_0\delta T_2(t),$$
$$\delta\langle H_2\rangle^t = \beta^2(H_2,H)_0\delta T(t) + \beta^2(H_2,H_1)_0\delta T_1(t) + \beta^2(H_2,H_2)_0\delta T_2(t). \tag{6.69}$$

Так что, например, величины

$$C_{11} = \beta^2(H_1\,H_1)_0 = \frac{\delta\langle H_1\rangle^t}{\delta T_1(t)}, \quad C_{22} = \beta^2(H_2\,H_2)_0 = \frac{\delta\langle H_2\rangle^t}{\delta T_2(t)},$$
$$C_{12} = C_{21} = \beta^2(H_1\,H_2)_0 = \beta^2(H_2\,H_1)_0 = \frac{\delta\langle H_1\rangle^t}{\delta T_2(t)} \tag{6.70}$$

суть компоненты матрицы теплоемкостей подсистем, равные приращениям средних энергий подсистем при изменении температуры одной из них на единицу. Аналогично

$$C_{00} = \beta^2(H,H)_0, \quad C_{10} = \beta^2(H_1,H)_0, \quad C_{20} = \beta^2(H_2,H)_0$$

суть приращения средних значений полной энергии системы и каждой из подсистем при изменении общей температуры системы на единицу, а

$$C_{01} = \beta^2 (H, H_1)_0, \quad C_{02} = \beta^2 (H, H_2)_0$$

являются приращениями полной энергии системы $\langle H \rangle$ при изменении температуры каждой из подсистем на единицу.

Для дальнейшего удобно писать все соотношения в матричном виде. Введем величины

$$\tilde{H} = \left\{ \begin{array}{c} \tilde{H}_1 \\ \tilde{H}_2 \end{array} \right\}, \qquad \delta T(t) = \left\{ \begin{array}{c} \delta T_1(t) \\ \delta T_2(t) \end{array} \right\}. \tag{6.71}$$

В такой форме анализ задачи пригоден для произвольного числа N взаимодействующих подсистем; в этом случае величины (6.71) представляют собой N-компонентные векторы, а кинетические коэффициенты – матрицы размерности $N \times N$.

Тогда разложение (6.65) примет вид

$$\begin{aligned} \rho(t) = \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau \Delta \{ \tilde{H}_1(i\hbar\beta\tau)\, \delta\beta T + \\ + \beta^2 \int\limits_{-\infty}^0 dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \int\limits_0^1 d\tau \Delta \{ \dot{\tilde{H}}(t_1 + i\hbar\beta\tau) \delta T(t + t_1) + \\ + \tilde{H}(t_1 + i\hbar\beta\tau) \delta \dot{T}(t + t_1) \} \rho_0, \end{aligned} \tag{6.72}$$

а формула (6.66) запишется следующим образом:

$$\delta \left\langle \tilde{H} \right\rangle^t = \mathbf{G}\, \delta T(t), \tag{6.73}$$

где $\mathbf{G}$ – матрица с коэффициентами (6.67).

Усредним по распределению (6.72) операторы $\tilde{H}$. Принимая во внимание соотношения (6.73), получим

$$\int\limits_{-\infty}^0 dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \{ (\tilde{H}, \dot{\tilde{H}}(t_1))_0 \delta T(t + t_1) + (\tilde{H} \tilde{H}(t_1))_0 \delta \dot{T}(t + t_1) \} = 0. \tag{6.74}$$

В фурье-представлении, получаем

$$(\tilde{H}, \tilde{H})_0^{\omega_+}\, i\omega \delta T(\omega) = (\tilde{H}, \dot{\tilde{H}})_0^{\omega_+}\, \delta T(\omega) \tag{6.75}$$

или

$$
\begin{gathered}
i\omega\delta T(\omega)=L^{(T)}(\omega_+)\delta T(\omega),\\
L^{(T)}(\omega_+)=\frac{1}{(\tilde H,\tilde H)_0^{\omega_+}}(\tilde H,\dot{\tilde H})_0^{\omega_+}.
\end{gathered}
\tag{6.76}
$$

Скобками $(\ldots,\ldots)_0^{\omega_+}$ обозначены корреляционные функции (1.47). Можно получить и другие формы записи матрицы кинетических коэффициентов. Например, усредняя оператор $\dot{\tilde H}$ по распределению (6.72), находим

$$
\begin{aligned}
\left\langle\dot{\tilde H}\right\rangle^{\omega}=\beta^2(\dot{\tilde H},\tilde H)_0\delta T(\omega)-\beta^2((\dot{\tilde H},\tilde H)_0^{\omega_+}\delta T(\omega)+\\
+\beta^2\,(\dot{\tilde H},\tilde H)_0^{\omega_+}i\omega\delta T(\omega).
\end{aligned}
\tag{6.77}
$$

Теперь, учитывая соотношение

$$
\begin{aligned}
\beta(\dot{\tilde H}_i,\tilde H_k)_0=-\frac{\beta}{i\hbar}\int_0^1 d\tau\,\mathrm{Sp}\,H_i\,e^{-\tau S_0}\,[H_k,S_0]\,e^{(\tau-1)S_0}=\\
=\frac{1}{i\hbar}\,\mathrm{Sp}\,H_i\,[H_k,e^{-S_0}]=\frac{1}{i\hbar}\,\langle[H_i,H_k]\rangle_0=0
\end{aligned}
\tag{6.78}
$$

и формулу (6.75), получаем

$$
\left\langle\dot{\tilde H}\right\rangle^{\omega}=-\beta^2\,\{(\dot{\tilde H},\dot{\tilde H})_0^{\omega_+}-\frac{(\dot{\tilde H},\tilde H)_0^{\omega_+}(\tilde H,\dot{\tilde H})_0^{\omega_+}}{(\tilde H,\dot{\tilde H})_0^{\omega_+}}\}\,\delta T(\omega).
$$

Поскольку это выражение есть правая часть уравнения

$$
\frac{\partial}{\partial t}\delta\left\langle\tilde H\right\rangle^{t}=\left\langle\dot{\tilde H}\right\rangle^{t}
\tag{6.79}
$$

или

$$
-i\omega\delta\left\langle\tilde H\right\rangle^{\omega}=\left\langle\dot{\tilde H}\right\rangle^{\omega},
\tag{6.80}
$$

где

$$
\left\langle\dot{\tilde H}\right\rangle^{\omega}=\mathbf{G}\delta T(\omega),
$$

то находим другую форму записи кинетического коэффициента (6.76):

$$
\begin{gathered}
i\omega\delta T(\omega)=L^{(T)}(\omega_{+})\delta T(\omega),\\
L^{(T)}(\omega_{+})=\frac{\beta^{2}}{\mathbf{G}}\{(\dot{\tilde{H}},\dot{\tilde{H}})_{0}^{\omega_{+}}-\frac{(\dot{\tilde{H}},\tilde{H})_{0}^{\omega_{+}}(\tilde{H},\dot{\tilde{H}})_{0}^{\omega_{+}}}{(\tilde{H},\tilde{H})_{0}^{\omega_{+}}}\}=\\
=\frac{1}{(\tilde{H},\tilde{H})_{0}^{\omega_{+}}}\left(\dot{\tilde{H}}-(\dot{\tilde{H}},\tilde{H})_{0}^{\omega_{+}}\frac{1}{(\tilde{H},\tilde{H})_{0}^{\omega_{+}}}\tilde{H},\ \dot{\tilde{H}}-\tilde{H}\frac{1}{(\tilde{H},\tilde{H})_{0}^{\omega_{+}}}(\tilde{H},\dot{\tilde{H}})_{0}^{\omega_{+}}\right)_{0}^{\omega_{+}},
\end{gathered}
\tag{6.81}
$$

или в терминах отклонений от равновесия средних энергий подсистем

$$
\begin{gathered}
i\omega\delta\left\langle\tilde{H}\right\rangle^{\omega}=L^{(H)}(\omega_{+})\delta\left\langle\tilde{H}\right\rangle^{\omega},\\
L^{(H)}(\omega_{+})=(\tilde{H},\tilde{H})_{0}L^{(T)}(\omega_{+})\frac{1}{(\tilde{H},\tilde{H})_{0}}.
\end{gathered}
\tag{6.82}
$$

Кинетические коэффициенты $L^{(T)}(\omega_{+})$ выражаются через корреляционные функции операторов скорости изменения энергии подсистем $\dot{\tilde{H}}$, из которых вычитается медленно изменяющаяся часть.

В пренебрежении запаздыванием из (6.76), (6.81) имеем

$$
\begin{gathered}
\frac{\partial}{\partial t}\delta T(t)=-L^{(T)}\delta T(t),\\
L^{(T)}=L^{(T)}(\omega_{+})=\\
=\frac{1}{(\tilde{H},\tilde{H})_{0}}\left(\dot{\tilde{H}}-(\dot{\tilde{H}},\tilde{H})_{0}^{\omega_{+}}\frac{1}{(\tilde{H},\tilde{H})_{0}^{\omega_{+}}}\tilde{H},\dot{\tilde{H}}-\tilde{H}\frac{1}{(\tilde{H},\tilde{H})_{0}^{\omega_{+}}}(\tilde{H},\dot{\tilde{H}})_{0}^{\omega_{+}}\right).
\end{gathered}
\tag{6.83}
$$

Здесь, как и в предыдущем примере, легко показать, что если не проводить вычитания медленно меняющейся части из корреляционной функции $(\dot{\tilde{H}},\dot{\tilde{H}})_{0}$, которое сделано в формулах (6.81), (6.83) при исключении частных производных по времени $\delta\dot{T}_{1,2}(t)$, то мы получили бы вместо (6.83) выражение

$$
L^{(T)}=\frac{1}{(\tilde{H},\tilde{H})_{0}}(\dot{\tilde{H}},\dot{\tilde{H}})_{0}^{\omega_{+}}=\frac{1}{(\tilde{H},\tilde{H})_{0}}\int\limits_{-\infty}^{0}dt\,e^{\varepsilon t}(\dot{\tilde{H}},\dot{\tilde{H}}(t))_{0}.
\tag{6.84}
$$

Все компоненты этой матрицы равны нулю, если

$$\lim_{t\to-\infty}(\tilde{H},\tilde{H}(t))_0=\lim_{\varepsilon\to+0}\varepsilon\int\limits_{-\infty}^{0}dt\,e^{\varepsilon t}(\tilde{H},\tilde{H}(t))_0=0$$

(принцип ослабления корреляций) или если корреляционная функция

$$(\tilde{H},\tilde{H})_0^{0_+}=\int\limits_{-\infty}^{0}dt\,e^{\varepsilon t}(\tilde{H},\tilde{H}(t))_0$$

конечна. Действительно, тогда в пределе $\varepsilon\to+0$

$$\int\limits_{-\infty}^{0}dt\,e^{\varepsilon t}(\dot{\tilde{H}},\dot{\tilde{H}}(t))_0=0.$$

При выводе этой формулы мы дважды выполнили интегрирование по частям.

Вычислим величину (6.83) по теории возмущений. Очевидно, что эта корреляционная функция вещественна и имеет смысл обратного времени затухания $1/\tau$ отклонений температур от равновесных значений. Очевидно, что все компоненты матрицы $L^{(T)}$ имеют, по крайней мере, второй порядок малости по V, рассмотрением которого мы и ограничимся. При этом следует учесть, что в первом порядке по V матрица

$$(\dot{\tilde{H}},\tilde{H}(t))_{0ik}=-(\tilde{H},\dot{\tilde{H}}(t))_{0ik}=(\dot{\tilde{H}}_i,H_k(t))_{00}$$

обращается в нуль. Действительно, для получения первого порядка в разложении этой корреляционной функции нужно оставить взаимодействие V только в коммутаторе $\dot{H}_i,\quad(i=1,2)$, но тогда $(\dot{\tilde{H}}_i,\tilde{H}_k(t))_0=0$ по соотношению (6.78). Здесь, как обычно, скобки $(\ldots,\ldots)_{00}$ означают корреляционные функции (1.38), в которых гамильтониан H заменен на гамильтониан свободных подсистем $H_0=H_1+H_2$.

Теперь с точностью до второго порядка

$$L^{(T)}\equiv\frac{1}{\tau}=\frac{1}{(\tilde{H},\tilde{H})_{00}}\int\limits_{-\infty}^{0}dt\,e^{\varepsilon t}(\dot{\tilde{H}},\dot{\tilde{H}}(t))_{00}=\frac{\beta^2}{G^0}\int\limits_{-\infty}^{0}dt\,e^{\varepsilon t}(\dot{\tilde{H}},\dot{\tilde{H}}(t))_0,$$

$$\dot{\tilde{H}}_i=\dot{H}_i=\frac{1}{i\hbar}[H_i,V]. \qquad (6.85)$$

В этом приближении макроскопические уравнения (6.83) можно записать в виде

$$
\begin{gathered}
G^0_{11}\delta\dot{T}_1(t)+G^0_{12}\delta\dot{T}_2(t)=-\beta^2\,(\dot{H}_1,\dot{H}_1)^{0_+}_{00}\,\delta T_1(t)-\beta^2\,(\dot{H}_1,\dot{H}_2)^{0_+}_{00}\,\delta T_2(t),\\
G^0_{21}\delta\dot{T}_1(t)+G^0_{22}\delta\dot{T}_2(t)=-\beta^2\,(\dot{H}_2,\dot{H}_1)^{0_+}_{00}\delta T_1(t)-\beta^2\,(\dot{H}_2,\dot{H}_2)^{0_+}_{00}\,\delta T_2(t),
\end{gathered}
\tag{6.86}
$$

где G^0_{ik} – компоненты матрицы (6.67), вычисленные при $V=0$.

Покажем, что

$$
(\dot{H}_1\dot{H}_1)^{0_+}_{00}=-(\dot{H}_1\dot{H}_2)^{0_+}_{00}=-(\dot{H}_2\dot{H}_1)^{0_+}_{00}=(\dot{H}_2\dot{H}_2)^{0_+}_{00}. \tag{6.87}
$$

Действительно, например

$$
\begin{gathered}
(\dot{H}_1\dot{H}_0)_{00}=\int\limits_0^1 \mathrm{Sp}\{\dot{H}_1\dot{H}_0(t+i\hbar\beta\tau)\rho_{00}\}=\\
=\frac{1}{\hbar^2}\int\limits_0^1\sum_{\nu\nu'}(E_{1\nu}-E_{1\nu'})(E_\nu-E_{\nu'})\,|<\nu'|V|\nu>|^2\rho_{00}\,e^{\frac{i}{\hbar}(E_\nu-E_{\nu'})(t+i\hbar\beta\tau)}.
\end{gathered}
\tag{6.88}
$$

Здесь $E_\nu=E_{\nu1}+E_{\nu2}$ – собственные значения гамильтониана $H_0=H_1+H_2$, соответствующие собственным функциям $|\nu>$. Из этого выражения видно, что вещественная корреляционная функция после интегрирования по t будет содержать под знаком суммы по $(\nu\,\nu')$ множитель $(E_\nu-E_{\nu'})\delta(E_\nu-E_{\nu'})$ и поэтому обращается в нуль. Аналогично

$$
(\dot{H}_0\dot{H}_1)^{0_+}_{00}=(\dot{H}_2\dot{H}_0)^{0_+}_{00}=(\dot{H}_0\dot{H}_2)^{0_+}_{00}=0.
$$

Отсюда сразу получаются соотношения (6.87).

Заметим, что правые части уравнений (6.86) можно выразить через одну корреляционную функцию $(\dot{H}_1\dot{H}_1)^{0_+}_{00}$.

Займемся теперь коэффициентами G^0_{ik}. Согласно определениям (6.67), (6.68) имеем

$$
G^0_{11}=\beta^2\{(H_1,H_1)_{00}-\frac{(H_1,H_0)_{00}(H_0,H_1)_{00}}{(H_0,H_0)_{00}}\}. \tag{6.89}
$$

Учитывая, что

$$
(H_1,H_2)_{00}=\int\limits_0^1 d\tau\ \mathrm{Sp}\{H_1\rho^\tau_{00}H_2\rho^{(1-\tau)}_{00}\}-\langle H_1\rangle_{00}\,\langle H_2\rangle_{00}=0 \tag{6.90}
$$

и поэтому

$$(H_1, H_0)_{00} = (H_1, H_1)_{00}, \quad (H_0, H_0)_{00} = (H_1, H_1)_{00} + (H_2, H_2)_{00},$$

получаем

$$G^0_{11} = \frac{C^0_{11} C^0_{22}}{C^0_{11} + C^0_{22}},\ C^0_{11} = \beta^2 (H_1, H_1)_{00},\ C^0_{22} = \beta^2 (H_2, H_2)_{00} \tag{6.91}$$

и, кроме того,

$$G^0_{22} = G^0_{11} = -G^0_{12} = -G^0_{21}. \tag{6.92}$$

Подставляя теперь формулы (6.92) и (6.87) в уравнения (6.86), находим, что оба уравнения вырождаются в одно, записанное для разности температур подсистем $\delta T_1(t) - \delta T_2(t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t}(T_1(t) - T_2(t)) = -\frac{1}{\tau}(T_1(t) - T_2(t)), \tag{6.93}$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\beta^2}{G^0_{11}} (\dot{H}_1, \dot{H}_1)^{0_+}_{00} = \beta^2 \left(\frac{1}{C^0_{11}} + \frac{1}{C^0_{22}} \right) \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} (\dot{H}_1, \dot{H}_1(t))_{00}. \tag{6.94}$$

Рассмотрим важный частный случай, когда одна из подсистем (2) имеет большое число степеней свободы и подавляюще большую теплоемкость по сравнению с другой подсистемой (1). Естественно ожидать, что температура большой подсистемы (термостата) в этих условиях практически не будет отклоняться от равновесия. Именно такой случай чаще всего реализуется в конкретных приложениях.

Если в уравнении (6.93) положить $T_2(t) = T$, $C_{22} \to \infty$, то получим уравнение релаксации температуры неравновесной подсистемы, взаимодействующей с термостатом:

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta T_1(t) = -\frac{1}{\tau}\delta T_1(t), \qquad \frac{1}{\tau} = \frac{\beta^2}{C^0_{11}} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} (\dot{H}_1, \dot{H}_1)_{00}. \tag{6.95}$$

При наличии термостата сильно упрощается и сам вывод уравнения баланса температуры. Действительно, если подсистема с гамильтонианом H_1 составляет малую часть большой равновесной системы, то постоянство средней энергии $\langle H \rangle^t \simeq \langle H \rangle_0$ выполняется просто за счет того, что основной вклад в это среднее дает равновесная подсистема с гамильтонианом H_2, так что $\langle H \rangle_0 \simeq \langle H_2 \rangle_0$. По этой причине при наличии термостата не нужно вводить дополнительный параметр $\delta\beta(t)$, обеспечивающий постоянство средней энергии. Тогда вместо формулы (6.57) для оператора энтропии получаем

$$S(t) = S_0 + \delta S(t), \quad \delta S(t) = \Delta H_1 \delta\beta_1(t), \qquad \delta\beta_1(t) = -\beta^2 \delta T_1(t),$$

а квазиравновесный и неравновесный статистические операторы принимают вид

$$\rho_q(t) = \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau\, \Delta H_1(i\hbar\beta\tau)\delta\beta_1(t)\rho_0, \tag{6.96}$$

$$\rho(t) = \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau\, \Delta H_1(i\hbar\beta\tau)\delta\beta_1(t)\rho_0 +$$
$$+ \int\limits_{-\infty}^0 dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \int\limits_0^1 d\tau \Delta\{\dot{H}_1(t_1 + i\hbar\beta\tau)\delta\beta_1(t+t_1) + H_1(t_1 + i\hbar\beta\tau)\delta\dot{\beta}_1(t+t_1)\}\rho_0. \tag{6.97}$$

Отсюда, усредняя операторы H_1 и $\dot{H}_1$, находим

$$\delta \left\langle H_1 \right\rangle^t = C_{11}\delta T_1(t), \tag{6.98}$$

$$\left\langle \dot{H}_1 \right\rangle^t = -\beta^2 \int\limits_{-\infty}^0 dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \{(\dot{H}_1, \dot{H}_1(t_1))_0 \delta T_1(t+t_1) + (\dot{H}_1, H_1(t_1))_0 \delta\dot{T}_1(t+t_1)\}, \tag{6.99}$$

и, кроме того, соотношение

$$\int\limits_{-\infty}^0 dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \{(H_1, \dot{H}_1(t_1))_0 \delta T_1(t+t_1) + (H_1, H_1(t_1))_0 \delta\dot{T}_1(t+t_1)\} = 0. \tag{6.100}$$

В фурье-представлении получаем

$$i\omega\, \delta T_1(\omega) = L^{(T)}(\omega_+)\, \delta T_1(\omega), \tag{6.101}$$

где $L^{(T)}(\omega_+)$ – скалярный кинетический коэффициент, равный

$$L^{(T)}(\omega_+) = \frac{\beta^2}{C_{11}} \{ \left(\dot{H}_1 - H_1 \frac{(\dot{H}_1, H_1)_0^{\omega_+}}{(H_1, H_1)_0^{\omega_+}}, \dot{H}_1 - H_1 \frac{(H_1, \dot{H}_1)_0^{\omega_+}}{(H_1, H_1)_0^{\omega_+}} \right)_0^{\omega_+} . \tag{6.102}$$

Отсюда в борновском приближении по взаимодействию и в пренебрежении запаздыванием сразу получаем результат (6.95).

Случай релаксации температур нескольких связанных неравновесных подсистем при наличии термостата принципиально ничем не отличается от рассмотренного. В этом случае следует записать оператор энтропии в виде

$$S(t) = S_0 + \delta S(t), \qquad \delta S(t) = \sum_i \Delta H_i \, \delta\beta_i(t),$$

где H_i – гамильтонианы неравновесных подсистем, а $\delta\beta_i(t)$ – отклонения их обратных неравновесных температур от равновесного значения β.

Возможен несколько более сложный вариант этой задачи, тоже часто встречающейся в приложениях. Пусть состояние системы характеризуется средними значениями полной энергии H и средними значениями энергии H_1 и числа частиц N_1 выделенной неравновесной подсистемы, причем N_1 является интегралом движения, т.е.

$$[N_1, H_1] = [N_1, H] = 0.$$

В такой ситуации набор операторов $\mathcal{P}_n$ есть H_1, N_1, H. Будем считать, что постоянство полной средней энергии системы $\langle H\rangle^t = \langle H\rangle_0$ обеспечивается наличием термостата. Тогда мы должны ввести неравновесные параметры

$$\beta_1(t) = \beta + \delta\beta_1(t), \qquad \mu_1(t) = \mu + \delta\mu(t),$$

соответствующие средним H_1 и N_1 и имеющие смысл обратной эффективной температуры и неравновесного химического потенциала подсистемы; поскольку гамильтониану H, как показано выше, при наличии большого равновесного термостата соответствует параметр β – обратная равновесная температура.

В этом случае для квазиравновесного распределения получаем

$$\begin{aligned} \rho_q(t) &= e^{-S(t)}, \\ S(t) &= \Phi(t) + \beta_1(t)(H_1 - \mu_1(t)N_1) + \beta(V + H_2) = \\ &= \Phi(t) + \beta H + (\beta_1(t) - \beta)H_1 - \beta_1(t)\mu_1(t)N_1. \end{aligned} \tag{6.103}$$

При малых отклонениях от равновесия

$$\begin{aligned} S(t) = S_0 + \delta S(t), \qquad S_0 &= \Phi_0 + \beta(H - \mu N), \\ \delta S(t) &= \Delta(H_1 - \mu N_1)\delta\beta_1(t) - \Delta N_1 \beta\delta\mu_1(t). \end{aligned} \tag{6.104}$$

Так что

$$\rho_q(t) = \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau \rho_0^\tau \delta S(t) \rho_0^{1-\tau}, \tag{6.105}$$

или

$$\rho_q(t) = \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau \rho_0^\tau \Delta\{(H_1 - \mu N_1)\delta\beta_1(t) - \Delta N_1 \beta \delta\mu_1(t)\}\rho_0^{1-\tau}. \tag{6.106}$$

Макроскопический параметр $\delta\mu_1(t)$ находится из условия сохранения числа частиц, которое имеет вид

$$\langle N_1 \rangle^t = \langle N_1 \rangle_0 \,,$$

или, с использованием разложения (6.106),

$$(N_1,\, H_1 - \mu N_1)_0 \delta\beta_1(t) - (N_1,\, N_1)_0 \beta\delta\mu_1(t) = 0,$$

откуда

$$\beta\delta\mu_1(t) = \delta\beta_1(t) \frac{(N_1,\, H_1 - \mu N_1)_0}{(N_1,\, N_1)_0}.$$

Теперь можно переписать разложение (6.106) в виде

$$\rho_q(t) = \rho_0 + \beta^2 \int\limits_0^1 d\tau \rho_0^\tau \Delta(\tilde{H}_1 - \mu\tilde{N}_1)\delta T_1(t) \rho_0^{1-\tau}; \tag{6.107}$$

$$\delta T_1(t) = -\frac{1}{\beta^2}\delta\beta_1(t); \qquad \tilde{H}_1 - \mu\tilde{N}_1 = H_1 - \mu N - N_1 \frac{(N_1,\, H_1 - \mu N_1)_0}{(N_1,\, N_1)_0}.$$

Равенство $\langle N_1 \rangle^t = \langle N_1 \rangle_0$ выполняется автоматически. Усредняя оператор $\tilde{H}_1 - \mu\tilde{N}_1$ по распределению (6.107), находим

$$\delta \langle H_1 \rangle^t = \delta \langle H_1 - \mu N_1 \rangle^t = C_{11} \delta T_1(t), \tag{6.108}$$

$$C_{11} = \beta^2 \{(H_1 - \mu N_1,\, H_1 - \mu N_1)_0 - \frac{(H_1 - \mu N_1,\, N_1)_0 (N_1,\, H_1 - \mu N_1)_0}{(N_1,\, N_1)_0}\} \tag{6.109}$$

есть теплоемкость неравновесной подсистемы при фиксированном числе частиц.

Пользуясь формулой (6.107), найдем линейное по отклонению температуры разложение неравновесного статистического оператора:

$$
\begin{aligned}
\rho(t) = \rho_0 + \beta^2 \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \Delta(\tilde{H}_1 - \mu \tilde{N}_1)\delta T_1(t)\rho_0 - \\
- \beta^2 \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int_0^1 d\tau\, e^{(t+i\hbar\beta\tau)L} \Delta\{(\dot{\tilde{H}}_1 - \mu\dot{\tilde{N}}_1)\delta T_1(t+t_1) + \\
+ (\tilde{H}_1 - \mu\tilde{N}_1)\delta\dot{T}_1(t+t_1)\}\rho_0. \quad (6.110)
\end{aligned}
$$

Усредняя по этому распределению оператор $\dot{H}_1$, получаем

$$
\left\langle \dot{H}_1 \right\rangle^t = -\beta^2 \int_{-\infty}^0 dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \{(\dot{H}_1,\, \dot{H}_1(t_1))_0 \delta T_1(t+t_1) + (\dot{H}_1,\, H_1(t_1))_0 \delta\dot{T}_1(t+t_1)\}. \quad (6.111)
$$

Здесь мы использовали соотношения

$$
(\dot{H}_1,\, H_1)_0 = -(H_1,\, \dot{H}_1)_0 = 0, \qquad (\dot{H}_1,\, N_1)_0 = -(H_1,\, \dot{N}_1)_0 = 0.
$$

Далее, усредняя по распределению (6.110) оператор $\tilde{H}_1 - \mu\tilde{N}_1$, в фурье-представлении по времени находим

$$
i\omega\, \delta T_1(\omega) = \frac{(H_1,\, \dot{H}_1(t_1))_0^{\omega_+}}{(\tilde{H}_1 - \mu\tilde{N}_1,\, \tilde{H}_1 - \mu\tilde{N}_1))_0^{\omega_+}} \delta T_1(\omega). \quad (6.112)
$$

Уравнение (6.111) в фурье-представлении принимает вид

$$
\left\langle \dot{H}_1 \right\rangle^\omega = -\beta^2 \{(\dot{H}_1,\, \dot{H}_1)_0^{\omega_+} - \frac{(\dot{H}_1,\, H_1)_0^{\omega_+} (H_1, \dot{H}_1)_0 \omega_+}{(\tilde{H}_1 - \mu\tilde{N}_1,\, \tilde{H}_1 - \mu\tilde{N}_1)_0^{\omega_+}} \} \delta T_1(\omega)\} (6.113)
$$

Таким образом, и в этом случае уравнение баланса температуры имеет тот же вид (6.101), но спектральная плотность обратных времен релаксации $L^{(T)}(\omega_+)$ дается формулой

$$
L^{(T)}(\omega_+) = \frac{\beta^2}{C_{11}} \{(\dot{H}_1,\, \dot{H}_1)_0^{\omega_+} - \frac{(\dot{H}_1,\, H_1)_0^{\omega_+} (H_1,\, \dot{H}_1)_0^{\omega_+}}{(\tilde{H}_1 - \mu\tilde{N}_1,\, \tilde{H}_1 - \mu\tilde{N}_1)_0^{\omega_+}} \}, \quad (6.114)
$$

где теплоемкость C_{11} имеет вид (6.109). В борновском приближении по взаимодействию V и в пренебрежении запаздыванием из формулы (6.114) снова получаем выражение (6.95) с той лишь разницей, что теплоемкость свободной подсистемы (1)

$$C^0_{11} = \beta^2 \{ (H_1 - \mu N_1,\, H_1 - \mu N_1)_{00} - \\ - \frac{(H_1 - \mu N_1,\, N_1)_{00} (N_1,\, H_1 - \mu N_1)_{00}}{(N_1,\, N_1)_{00}} \}. \qquad (6.115)$$

Преобразуем формулу (6.95) следующим образом. Имеем (см. свойства симметрии корреляционных функций (1.40), (1.41))

$$(\dot{H}_1,\, \dot{H}_1(t))_0 = (\dot{H}_1(-t),\, \dot{H}_1)_0 = (\dot{H}_1,\, \dot{H}_1(-t))_0.$$

Поэтому

$$\lim_{\varepsilon \to +0} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} (\dot{H}_1,\, \dot{H}_1(t))_0 = \frac{1}{2} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt\, (\dot{H}_1,\, \dot{H}_1(t))_0 = \\ = \frac{1}{2} \int\limits_0^1 d\tau \int\limits_{-\infty + i\hbar\beta\tau}^{+\infty + i\hbar\beta\tau} dz \left\langle \dot{H}_1, \dot{H}_1(z) \right\rangle_0 \qquad (6.116)$$

если предположить, что корреляционная функция $\left\langle \dot{H}_1 \dot{H}_1 \right\rangle_0$ обращается в нуль при $t \to \pm\infty$.

Таким образом, окончательная формула для обратного времени релаксации энергии подсистемы принимает вид

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\beta^2}{2\, C^0_{11}} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt\, \left\langle \dot{H}_1 \dot{H}_1(t) \right\rangle_0 . \qquad (6.117)$$

Приведем пример конкретного вычисления этого выражения. Пусть выделенная подсистема состоит из частиц, находящихся в состояниях с энергиями ε_1 и волновыми функциями $|1>$; операторы рождения и уничтожения частиц в этих состояниях обозначим через a^+_1 и a_1. Частицам термостата припишем состояния с энергиями E_α и волновыми функциями $|\alpha>$; соответствующие операторы рождения и уничтожения обозначим A_α^+, A_α. Имеем

$$H_1=\sum_1 \varepsilon_1\, a_1^+a_1,\qquad H_2=\sum_\alpha E_\alpha\, A_\alpha^+A_\alpha,$$
$$V=\sum_{12,\alpha\gamma} V_{12\alpha\gamma}a_1^+a_2\,A_\alpha^+A_\gamma,$$
$$\dot H_1=\frac{1}{i\hbar}\sum_{12,\alpha\gamma}(\varepsilon_1-\varepsilon_2)\,V_{12\alpha\gamma}\,a_1^+a_2\,A_\alpha^+A_\gamma,$$
$$\dot H_1(t)=\frac{1}{i\hbar}\sum_{12,\alpha\gamma}(\varepsilon_1-\varepsilon_2)\,V_{12\alpha\gamma}\,a_1^+a_2\,A_\alpha^+A_\gamma\,e^{\frac{it}{\hbar}(\varepsilon_1-\varepsilon_2+E_\alpha-E_\gamma)}. \tag{6.118}$$

Подставив эти формулы в выражение (6.117) и принимая во внимание соотношения

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{iat}=2\pi\delta(a),$$

$$\left\langle a_1^+a_2A_\alpha^+A_\gamma a_{1'}^+a_{2'}A_{\alpha'}^+A_{\gamma'}\right\rangle_{00}=f_1(1\pm f_2)F_\alpha\,(1\pm F_\gamma)\,\delta_{12'}\delta_{21'}\delta_{\alpha\gamma'}\delta_{\gamma\alpha'}+\ldots,$$

где многоточие означает системы спариваний операторов вторичного квантования, не вносящие вклад в среднее (6.117), находим

$$\frac{1}{\tau}=\frac{\pi\beta^2}{\hbar\, C_{11}^0}\sum_{12\alpha\gamma}(\varepsilon_2-\varepsilon_1)^2|V_{21\gamma\alpha}|^2\,f_1\,F_\alpha(1-f_2)\,(1-F_\gamma)\,\delta(\varepsilon_2-\varepsilon_1+E_\gamma-E_\alpha). \tag{6.119}$$

Здесь

$$f_1=\left\langle a_1^+a_1\right\rangle_{00}=\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_1-\mu)}\mp 1},\quad F_\alpha=\left\langle A_\alpha^+A_\alpha\right\rangle_{00}=\frac{1}{e^{\beta(E_\alpha-\mu)}\mp 1}$$

суть равновесные функции распределения частиц подсистемы и термостата соответственно, причем верхние знаки в формулах соответствуют случаю Бозе-частиц, а нижние случаю Ферми-частиц. Отброшенные системы спариваний содержат в качестве множителей либо δ_{21}, либо $\delta_{\gamma\alpha}$, для которых выражение под знаком суммы в формуле (6.119) обращается в нуль.

Раскроем теперь выражение для теплоемкости C_{11}^0. Например, для системы с фиксированным числом частиц в формуле (6.115)

$$(H_1 - \mu N_1,\, H_1 - \mu N_1)_{00} = \sum_1 (\varepsilon_1 - \mu)^2 f_1\,(1 \pm f_1),$$

$$(N_1,\, H_1 - \mu N_1)_{00} = \sum_1 (\varepsilon_1 - \mu)\, f_1\,(1 \pm f_1), \qquad (N_1,\, N_1)_{00} = \sum_1\, f_1\,(1 \pm f_1), \tag{6.120}$$

так что теплоемкость принимает вид

$$C^0_{11} = \beta^2 \{ \sum_1 (\varepsilon_1 - \mu)^2 f_1 (1 \pm f_1) - \frac{\sum_1 (\varepsilon_1 - \mu) f_1 (1 \pm f_1)]^2}{\sum_1 f_1 (1 - f_1)]} \}. \tag{6.121}$$

Аналогичным образом вычисляется величина $(1/\tau)$ (6.117) и при других механизмах взаимодействия подсистем с термостатом.

Термогальваномагнитные явления

Рассмотрим слабонеоднородную систему электронов проводимости во внешнем магнитном поле $(00H)$, взаимодействующих с решеткой. Если характерные размеры пространственных неоднородностей превышают длину свободного пробега электрона (или в сильных магнитных полях величину его циклотронной орбиты), можно считать, что в системе устанавливается распределение, близкое к локально равновесному со значениями температуры и электрохимического потенциала, зависящими от координат. При этом потоки числа частиц, энергии и т.д., возникающие в системе, можно связать с изменениями локальных макропараметров.

Задача микроскопической теории термо - и гальваномагнитных явлений заключается в построении явных выражений для тензоров электропроводности σ_{ik}, теплопроводности χ_{ik}, термодиффузии β_{ik} и диффузионной теплопроводности η_{ik}, определяющих средние потоки заряда $\left\langle J^i \right\rangle$ и тепла $\left\langle W^i \right\rangle$:

$$\left\langle J^i \right\rangle = \sigma_{ik}\, E^k - \beta_{ik}\, \frac{\nabla^k T}{T},$$

$$\left\langle W^i \right\rangle = \eta_{ik}\, E^k - \chi_{ik}\, \frac{\nabla^k T}{T}. \tag{6.122}$$

$E^k = (1/e)\nabla^k(\mu(x) - e\varphi(x))$– эффективное электрическое поле, действующее на электроны проводимости, $\mu(x)$ и $\varphi(x)$ – локальные значения химического потенциала электронов и потенциала внешнего электрического поля.

Любой гальвано- и термомагнитный коэффициент может быть построен из компонентов тензоров $\sigma_{ik}, \chi_{ik}, \beta_{ik}, \eta_{ik}$ по известным феноменологическим соотношениям [35]. Очевидно, что для построения выражений типа (6.122) удобно воспользоваться методом локальных инвариантов. Плотность полного гамильтониана системы имеет вид

$$H(x) = H_e(x) + H_l(x) + H_{el}(x), \qquad H = \int H(x)\,dx. \quad (6.123)$$

Здесь $H_e(x)$– гамильтониан электронной системы, $H_l(x)$ – гамильтониан решетки, $H_{el}(x)$ описывает взаимодействие электронов проводимости с решеткой.

Плотности потоков числа частиц и энергии, возникающие в системе, удовлетворяют операторным законам сохранения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n(x) + \nabla j_n(x) = 0, \\ \frac{\partial}{\partial t} H_e(x) + \nabla j_{H_e}(x) = \dot{H}_{e(l)}(x), \\ \frac{\partial}{\partial t}(H_l(x) + H_{el}(x)) + \nabla j_{H_l}(x) = -\dot{H}_{e(l)}(x). \end{aligned} \quad (6.124)$$

Здесь $j_n(x), j_{H_e}(x), j_{H_l}(x)$ – соответственно плотности потоков числа частиц, энергии электронов и энергии решетки. $\dot{H}_{e(l)}(x)$– плотность энергии, передаваемая электронами решетке в столкновениях в единицу времени.

Вычислим средние значения потоков с помощью стационарного варианта теории. Запаздывающие интегралы движения, соответствующие законам сохранения (6.124), можно записать в виде

$$\tilde{n}(x) = n(x) + \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} \nabla j_n(x,t),$$

$$\tilde{H}_e(x) = H_e(x) + \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} \{\nabla j_{H_e}(x,t) - \dot{H}_{e(l)}(x,t)\},$$

$$\tilde{H}_l(x) + \tilde{H}_{el}(x) = H_l(x) + H_{el}(x) + \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} \{\nabla j_{H_l}(x,t) + \dot{H}_{e(l)}(x,t)\}. \tag{6.125}$$

При построении неравновесного статистического оператора будем считать, что локальная температура $T(x) = \beta^{-1}(x)$ одинакова как для электронов, так и для рассеивателей. В этом случае неравновесный статистический оператор можно записать в виде

$$\rho = Q^{-1} \exp\{-\int dx \beta(x) \, [\tilde{H}_e(x) + \tilde{H}_{el}(x) + \tilde{H}_l(x) - (\mu(x) - e\varphi(x))\tilde{n}(x)]\},$$

$$Q = \mathrm{Sp} \exp\{-\int dx \beta(x) \, [\tilde{H}_e(x) + \tilde{H}_{el}(x) + \tilde{H}_l(x) - (\mu(x) - e\varphi(x))\tilde{n}(x)]\}. \tag{6.126}$$

Заметим, что поскольку в распределение (6.126) инварианты $\tilde{H}_e(x)$ и $\tilde{H}_l(x) + \tilde{H}_{el}(x)$ входят аддитивно, части их, описывающие передачу энергии от электронов к решетке и обратно, взаимно компенсируются. Этого не происходит, если температуры электронов и решетки не совпадают.

Последний член в показателе экспоненты в (6.126) представляет собой инвариантную часть энергии неоднородного распределения заряда во внешнем электростатическом поле с потенциалом $\varphi(x)$.

Учитывая явные выражения (6.125) для интегралов движения, имеем

$$\rho = Q^{-1} \exp\{-\int dx \beta(x) \, (H(x) - \mu'(x)) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt \, e^{\varepsilon t} j_H(x,t) \nabla \beta(x) + $$

$$+ \int\limits_{-\infty}^{0} dt \, e^{\varepsilon t} j_n(x,t) \nabla \beta(x) \mu'(x)\}. \tag{6.127}$$

Здесь $\mu'(x) = \mu(x) - e\varphi(x)$, $\quad j_H(x) = j_{H_e}(x) + j_{H_l}(x)$; в членах, содержащих потоки, проведено интегрирование по частям и поверхностные интегралы отброшены. Существенно, что в (6.127) с самого начала входит электрохимический потенциал $\mu'(x)$, градиенты которого дают эффективное электрическое поле, фигурирующее в соотношениях (6.122). В линейном приближении по отклонению от локально равновесного распределения ρ_q получаем

$$\begin{aligned}
\rho = \{1 + \beta^{-1} \int dx \int\limits_0^\beta d\tau \int\limits_{-\infty}^0 dt\, e^{\varepsilon t} [(j_H(x,t;i\hbar\tau) - \langle j_H(x)\rangle_q) \nabla\beta(x) - \\
- (j_n(x,t;i\hbar\tau) - \langle j_n(x)\rangle_q) \nabla\beta(x)\mu'(x)]\} \rho_q, \\
\rho_q = Q_q^{-1} \exp\{-\int dx \beta(x)[H(x) - \mu'(x)n(x)]\}, \\
Q_q = \mathrm{Sp}\, \exp\{-\int dx \beta(x)[H(x) - \mu'(x)n(x)]\}. \qquad (6.128)
\end{aligned}$$

Таким образом, средние значения плотностей потоков числа частиц и энергии записываются в виде:

$$\begin{aligned}
\left\langle j_n^i(x)\right\rangle = \left\langle j_n^i(x)\right\rangle_q + \int dx' \int\limits_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \left(j_n^i(x),\, j_H^j(x',t)\right) \beta^{-1} \nabla^j \beta(x') - \\
- \int dx' \int\limits_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \left(j_n^i(x),\, j_n^j(x',t)\right) \beta^{-1} \nabla^j \beta(x') \mu'(x'), \\
\left\langle j_H^i(x)\right\rangle = \left\langle j_H^i(x)\right\rangle_q + \int dx' \int\limits_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \left(j_H^i(x),\, j_H^j(x',t)\right) \beta^{-1} \nabla^j \beta(x') - \\
- \int dx' \int\limits_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \left(j_H^i(x),\, j_n^j(x',t)\right) \beta^{-1} \nabla^j \beta(x') \mu'(x'). \quad (6.129)
\end{aligned}$$

Здесь $\langle \ldots \rangle_q = Sp\,(\rho_q \ldots)$, а скобки $(A(x), B(x',t))$ означают корреляционные функции:

$$(A(x), B(x',t)) = \int\limits_0^\beta d\tau \left\langle A(x), B(x',t;i\hbar\tau) - \langle B(x')\rangle_q \right\rangle_q,$$
$$B(x,t;i\hbar\tau) = U(-\tau,t)B(x)U(\tau,-t),$$
$$U(-\tau,t) = \exp\left\{-\tau\beta^{-1}\int dx\beta(x)\left[H(x) - \mu'(x)\,n(x)\right]\right\}\exp\{itH/\hbar\}. \tag{6.130}$$

Переходя к операторам потоков заряда и тепла

$$J^i(x) = -e\,j_n^i(x) = \sum_q J_q^i\,e^{iqx},$$
$$W^i(x) = j_H^i(x) - \mu'(x) j_n^i(x) = \sum_q W_q^i\,e^{iqx}, \tag{6.131}$$

из (6.129) получаем

$$\left\langle J_q^i\right\rangle = \left\langle J_q^i\right\rangle_q + \sum_{q'}\int\limits_{-\infty}^0 dte^{\varepsilon t}\,(J_q^i,\,J_{-q}^j(t))\,(e\beta)^{-1}(\beta\nabla^j\mu')_{q'} -$$
$$-\sum_{q'}\int\limits_{-\infty}^0 dte^{\varepsilon t}\,(J_q^i,\,W_{-q'}^j(t))\,\beta^{-1}(\beta^2\nabla^j T)_{q'},$$
$$\left\langle W_q^i\right\rangle = \left\langle W_q^i\right\rangle_q + \sum_{q'}\int\limits_{-\infty}^0 dte^{\varepsilon t}\,(W_q^i,\,J_{q'}^j(t))\,(e\beta)^{-1}(\beta\nabla^j\mu)_{q'} -$$
$$-\sum_{q'}\int\limits_{-\infty}^0 dte^{\varepsilon t}\,(W_q^i,\,W_{-q'}^j(t))\,\beta^{-1}(\beta^2\nabla^j T)_{q'}, \tag{6.132}$$

где, например,

$$(\beta\nabla^j\mu')_q = \frac{1}{V}\int dxe^{-iqx}\beta(x)\frac{\partial}{\partial x^j}\mu'(x).$$

Рассмотрим первые члены в правых частях выражения (6.132). Квазиравновесное распределение ρ_q можно записать в виде

$$\rho_q \simeq \{1 + \sum_{q\neq 0} \beta^{-1}(\beta\mu')_q \int_0^\beta d\tau[N_{-q}(i\hbar\tau) - \langle N_{-q}\rangle_0] -$$
$$- \sum_{q\neq 0} \beta^{-1}(\beta)_q \int_0^\beta d\tau[H_{-q}(i\hbar\tau) - \langle H_{-q}\rangle_0]\}\rho_0,$$
$$N_q = \frac{1}{V}\int dx e^{-iqx} n(x), \qquad H_q = \frac{1}{V}\int dx e^{-iqx} H(x),$$
$$N = \lim_{q\to 0} N_q, \qquad H = \lim_{q\to 0} H_q,$$
$$\rho_0 = Q_0^{-1}\exp\{-\beta(H-\mu N)\}, \qquad Q_0 = Sp\,\exp\{-\beta(H-\mu N)\}. \tag{6.133}$$

Нас интересует случай малых отклонений от пространственно-однородного распределения. При этом

$$(\beta\mu')_q = \beta\mu'_q + \beta_q\mu$$

и

$$\left\langle J_q^i\right\rangle_q = \mu'_q\,(J_q^i,\,N_{-q})_0 - \beta^{-1}\beta_q\,(J_q^i, H_{-q} - \mu N_{-q})_0,$$
$$\left\langle W_q^i\right\rangle_q = \mu'_q\,(W_q^i,\,N_{-q})_0 - \beta^{-1}\beta_q\,(W_q^i, H_{-q} - \mu N_{-q})_0. \tag{6.134}$$

Далее

$$N_{-q} = \sum_j e^{iqx_j} \simeq N + iq^k \sum_j x_j^k,$$
$$H_{-q} - \mu N_{-q} \simeq H - \mu N + iq^k[\frac{\partial}{i\partial q^k}(H_{-q} - \mu N_{-q})]_{q=0},$$
$$J_q^i = -e\sum_j\{\dot{x}_j^i, e^{-iqx_j}\} = -e\sum_j \dot{x}_j^i + ieq^k\sum_j\{\dot{x}_j^i, x_j^k\},$$
$$W_q^i = \sum_j\{\{\dot{x}_j^i, e^{-iqx_j}\}, H_j - \mu\} = \sum_j\{\dot{x}_j^i, H_j - \mu\} - iq^k\sum_j\{\{\dot{x}_j^i, x_j^k\}, H_j - \mu\}, \tag{6.135}$$

где

$$\dot{x}_j = (i\hbar)^{-1}[x_j^k, H], \quad H_e = \sum_j H_j, \quad \{A, B\} = \frac{1}{2}(AB + BA),$$

индекс $j = (1 \dots N)$ нумерует электроны проводимости.

Считая теперь градиенты $\nabla\mu'$ и ∇T постоянными, из (6.132) получаем линейные по $\nabla\mu'$ и ∇T выражения для средних потоков при $q \to 0$:

$$\begin{aligned}
\langle J^i \rangle = e\nabla^k\mu'(\sum_j\{\dot{x}^i_j, x^k_j\}, N)_0 + \frac{e\nabla^k T}{T}(\sum_j\{\dot{x}^i_j, x^k_j\}, H - \mu N)_0 - \\
- e\nabla^k\mu'(\sum_j \dot{x}^i_j, \sum_j x^k_j)_0 - \frac{e\nabla^k T}{T}(\sum_j \dot{x}^i_j, (\frac{\partial}{i\partial q^k}(H_{-q} - \mu N_{-q}))_{q=0})_0 + \\
+ e\nabla^k\mu' \int\limits_{-\infty}^{0} dte^{\varepsilon t}(\sum_j \dot{x}^i_j, \sum_j \dot{x}^k_j(t))_0 + \\
+ \frac{e\nabla^k T}{T}\int\limits_{-\infty}^{0} dte^{\varepsilon t}(\sum_j \dot{x}^i_j, \sum_j\{\dot{x}^k_j(t), H_j(t) - \mu\})_0. \quad (6.136)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle W^i \rangle = -\nabla^k\mu'(\sum_j\{\{\dot{x}^i_j, x^k_j\}, H_j - \mu\}, N)_0 - \\
- \frac{\nabla^k T}{T}(\sum_j\{\{\dot{x}^i_j, x^k_j\}, H_j - \mu\}, H - \mu N)_0 + \\
+\nabla^k\mu'(\sum_j\{\dot{x}^i_j, H_j - \mu\}, \sum_j x^k_j)_0 + \frac{\nabla^k T}{T}(\sum_j\{\dot{x}^i_j, H_j - \mu\}\sum_j x^k_j)_0 + \\
+ \frac{\nabla^k T}{T}(\sum_j\{\dot{x}^i_j, H_j - \mu\}, (\frac{\partial}{i\partial q^k}(H_{-q} - \mu N_{-q}))_{q=0})_0 - \\
- \nabla^k\mu' \int\limits_{-\infty}^{0} dte^{\varepsilon t}(\sum_j\{\dot{x}^i_j, H_j - \mu\}, \sum_j \dot{x}^k_j(t))_0 - \\
- \frac{\nabla^k T}{T}\int\limits_{-\infty}^{0} dte^{\varepsilon t}(\sum_j\{\dot{x}^i_j, H_j - \mu\}, \sum_j\{\dot{x}^k_j(t), H_j(t) - \mu\})_0. \quad (6.137)
\end{aligned}$$

Здесь

$$J^i = \lim_{q\to 0} J^i_q, \qquad W^i = \lim_{q\to 0} W^i_q.$$

Очевидно, что выражения для потоков (6.136) и (6.137) по форме совпадают с феноменологическими формулами (6.122). Нахождение компонентов тензоров $\sigma_{ik}, \beta_{ik}, \chi_{ik}, \eta_{ik}$ сводится тем самым к вычислению корреляционных функций в формулах (6.136) и (6.137). Отметим, что слагаемые, содержащие интегралы по времени в (6.136) и (6.137), можно записать в виде ($eE^k = \nabla^k \mu'(x) = \nabla^k(\mu(x) - e\varphi(x))$):

$$\left\langle J^i \right\rangle - \left\langle J^i \right\rangle_q = \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} \int\limits_{0}^{\beta} d\tau \{ \left\langle J^i J^k(t + i\hbar\tau) \right\rangle_0 E^k - \\ - \left\langle J^i W^k(t + i\hbar\tau) \right\rangle_0 \frac{\nabla^k T}{T} \}, \quad (6.138)$$

$$\left\langle W^i \right\rangle - \left\langle W^i \right\rangle_q = \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} \int\limits_{0}^{\beta} d\tau \, \{ \left\langle W^i J^k(t + i\hbar\tau) \right\rangle_0 E^k - \\ - \left\langle W^i W^k(t + i\hbar\tau) \right\rangle_0 \frac{\nabla^k T}{T} \}. \quad (6.139)$$

Выражения (6.138),(6.139) совпадают с результатами, полученными в теории Кубо [175]. При наличии магнитного поля эти потоки отличны от нуля и вносят вклад в антисимметричные части тензоров кинетических коэффициентов.

Перейдем к вычислению корреляционных функций в выражениях (6.136) и (6.137). В рассматриваемом случае электронного газа в магнитном поле $\mathbf{H} = rot\mathbf{A}$, $A^i = 1/2\, \varepsilon_{ijk} H^j \, x^k$

$$H_e = \sum_j H_j = \sum_j \frac{\pi^2}{2m}, \qquad \pi_j^k = p_j^k - \frac{e}{c} A^k, \quad (6.140)$$

где π_j – составляющие кинетического импульса j-го электрона, а оператор скорости имеет вид

$$\dot{x}_j = \frac{\pi_j}{m} + \frac{1}{i\hbar}[x_j, \, H_{el}]. \quad (6.141)$$

Будем считать магнитное поле сильным в смысле $\omega_0 > \tilde{\omega}$, где ω_0 – циклотронная частота электронов, а $\tilde{\omega}$ – средняя частота рассеяния их импульсов. Наибольший интерес представляет здесь вычисление составляющих потоков заряда и тепла в плоскости, перпендикулярной магнитному полю. Элементарная теория явлений переноса в сильных магнитных полях, основанная на введении времени релаксации импульса [175], позволяет получить разложения компонентов тензоров по степеням параметра $\gamma = \tilde{\omega}/\omega_0 \ll 1$. При этом для случая одной простой зоны носителей тока с замкнутыми траекториями их в импульсном пространстве, рассмотрением которого мы и ограничимся,

$$\sigma_{xy} \sim \beta_{xy} \sim \chi_{xy} \sim \eta_{xy} \sim \gamma^0 + O(\gamma^2),$$

$$\sigma_{xx} \sim \beta_{xx} \sim \chi_{xx} \sim \eta_{xx} \sim \gamma + O(\gamma^3).$$

Таким образом, недиагональные компоненты поперечных составляющих тензоров кинетических коэффициентов в сильном магнитном поле в основном не зависят от рассеяния, а диагональные полностью определяются рассеянием электронов на решетке. Будем вычислять эти компоненты в низшем приближении по рассеянию (т.е. в нулевом для σ_{xy}, β_{xy}, χ_{xy}, η_{xy} и в борновском для $\sigma_{xx}, \beta_{xx}, \chi_{xx}, \eta_{xx}$).

Рассмотрим выражения (6.136) и (6.137) в нулевом приближении по H_{el}. Заметим, что операторы $\pi_j^{\pm} = \pi_j^x \pm i\pi_j^y$ удовлетворяют перестановочным сооотношениям:

$$[\pi_j^{\pm},\, \pi_{j'}^{\mp}] = \mp\delta_{jj'}\, 2m\hbar\omega_0, \quad [\pi_j^{\pm},\, H_e] = \mp\hbar\omega_0\, \pi_j^{\pm},$$

откуда следует, что в пренебрежении H_{el}

$$\pi_j^{\pm}(t) = e^{\pm i\omega t}\, \pi_j^{\pm}. \tag{6.142}$$

Энергия поперечного движения электрона в магнитном поле выражается следующим образом:

$$\begin{gathered} H_j = H_j^{\perp} + H_j^{\parallel}, \\ H_j^{\perp} = \frac{1}{4m}\,(\pi_j^+\pi_j^- + \pi_j^-\pi_j^+\,) = \frac{1}{2m}\{\pi_j^+\pi_j^-\}, \qquad H_j^{\parallel} = \frac{1}{2m}\,(p_j^z)^2, \\ [H_j^{\parallel},\, H_e] = [H_j^{\perp},\, H_e] = 0. \end{gathered} \tag{6.143}$$

Перейдем в (6.136) и (6.137) к круговым переменным:

$$\left\langle J^{\pm}\right\rangle = \langle J^x\rangle \pm i\,\langle J^y\rangle\,, \quad \left\langle W^{\pm}\right\rangle = \langle W^x\rangle \pm i\,\langle W^y\rangle\,.$$

При этом операторы скорости и координаты электрона выражаются через компоненты кинетического импульса:

$$x_j^{\pm} = x_{0j}^{\pm} \mp \frac{i}{m\omega_0}\pi_j^{\pm}, \qquad \dot{x}_j^{\pm} = \frac{\pi^{\pm}}{m}, \tag{6.144}$$

где $x_{0j}^{\pm}$ – оператор координаты центра циклотронной орбиты электрона, коммутирующий с гамильтонианом: $[x_{0j}^{\pm},\, H_e] = 0$. В представлении, диагонализирующем H_e, операторы $\pi_j^{\pm}$ не имеют диагональных элементов. В силу этого в (6.136) и (6.137) ряд корреляционных функций обращается в нуль:

$$
\begin{gathered}
(\sum_j \{\dot{x}_j^{\pm}, x_{0j}^{\pm}\}, N)_0 = (\sum_j \{\dot{x}_j^{\pm}, x_{0j}^{\pm}\}, H_e - \mu N)_0 = \\
= (\sum_j \{\dot{x}_j^{\pm}, x_{0j}^{\pm}\}, H_j - \mu\}, N)_0 = (\sum_j \{\{\dot{x}_j^{\pm}, x_{0j}^{\pm}\}, H_j - \mu\}, H_e - \mu N)_0 = \\
= (\sum_j \dot{x}_j^{\pm}, \sum_j x_{0j}^{\pm})_0 = (\sum_j \dot{x}_j^{\pm}, \sum_j \{H_j - \mu, x_{0j}^{\pm}\})_0 = \\
= (\sum_j \dot{x}_j^{\pm}, H_j - \mu\}, \sum_j x_{0j}^{\pm})_0 = (\sum_j \{\dot{x}_j^{\pm}, H_j - \mu, \}, \sum_j \{H_j - \mu, x_{0j}^{\pm}\})_0 = 0.
\end{gathered} \tag{6.145}
$$

Учитывая свойства (6.142), можно в (6.136) и (6.137) выполнить интегрирование по времени. При этом

$$
\begin{gathered}
\int\limits_{-\infty}^{0} dte^{\varepsilon t}(\sum_j \{\dot{x}_j^{+}, \sum_j \dot{x}^{-}(t))_0 = \frac{i}{m^2\omega_0}(\sum_j \pi_j^{+}, \sum_j \pi_j^{-})_0, \\
\int\limits_{-\infty}^{0} dte^{\varepsilon t}(\sum_j \{\dot{x}_j^{+}, \sum_j \{\dot{x}^{-}(t), H_j - \mu\})_0 = \frac{i}{m^2\omega_0}(\sum_j \pi_j^{+}, \sum_j \{\pi_j^{-}, H_j - \mu\})_0,
\end{gathered} \tag{6.146}
$$

$$
\begin{gathered}
\int\limits_{-\infty}^{0} dte^{\varepsilon t}(\sum_j \{\dot{x}_j^{+}, H_j - \mu\}, \sum_j \dot{x}_j^{-}(t))_0 = \frac{i}{m^2\omega_0}(\sum_j \pi_j^{+}, H_j - \mu\}, \sum_j \{\pi_j^{-})_0, \\
\int\limits_{-\infty}^{0} dte^{\varepsilon t}(\sum_j \{\dot{x}_j^{+}, H_j - \mu\}, \sum_j \{\dot{x}_j^{-}(t), H_j - \mu\})_0 = \\
= \frac{i}{m^2\omega_0}(\sum_j \{\pi_j^{+}, H_j - \mu\}, \sum_j \{\pi_j^{-}, H_j - \mu\})_0.
\end{gathered} \tag{6.147}
$$

Теперь из (6.136), (6.137) с учетом соотношений (6.144) – (6.147) получаем

$$\begin{aligned}\left\langle J^+\right\rangle &= \frac{e(i\nabla^+\mu')}{2m^2\omega_0}\,(\sum_j\{\pi_j^+,\pi_j^-\},N)_0+\frac{e(i\nabla^+T)}{2Tm^2\omega_0}\,(\sum_j\{\pi_j^+,\pi_j^-\},H_e-\mu N)_0,\\ \left\langle W^+\right\rangle &= -\frac{e(i\nabla^+\mu')}{2m^2\omega_0}\,(\sum_j\{\{\pi_j^+,\pi_j^-\},H_j-\mu\},N)_0-\\ &\quad-\frac{e(i\nabla^+T)}{2Tm^2\omega_0}\,(\sum_j\{\pi_j^+,\pi_j^-\},H_j-\mu\},H_e-\mu N)_0,\end{aligned}\tag{6.148}$$

где

$$\nabla^\pm = \frac{\partial}{\partial x^x}\pm i\frac{\partial}{\partial x^y}.$$

Учитывая соотношения (6.143), можно записать эти выражения в виде

$$\begin{aligned}\left\langle J^+\right\rangle &= \frac{c(i\nabla^+\mu')}{H}\,(\sum_j H_j^\perp,N)_0+\frac{c(i\nabla^+T)}{HT}\,(\sum_j H_j^\perp,H_e-\mu N)_0,\\ \left\langle W^+\right\rangle &= -\frac{c(i\nabla^+\mu')}{eH}\,(\sum_j H_j^\perp(H_j-\mu),N)_0-\\ &\quad-\frac{c(i\nabla^+T)}{eHT}\,(\sum_j H_j^\perp(H_j-\mu),H_e-\mu N)_0.\end{aligned}\tag{6.149}$$

Отметим, что потоки (6.149) связаны только с недиагональными элементами тензоров кинетических коэффициентов, как это и должно быть согласно (6.142).

В представлении вторичного квантования

$$\begin{gathered}\sum_j H_j = H_e = \sum_\nu \varepsilon_\nu\, a_\nu^+a_\nu,\qquad \sum_j H_j^\perp = \sum_\nu \varepsilon_\nu^\perp\, a_\nu^+a_\nu,\\ \sum_j x_{0j}^k = \sum_\nu x_{0\nu}^k\, a_\nu^+a_\nu,\qquad \sum_j H_j^\perp(H_j-\mu) = \sum_\nu \varepsilon_\nu^\perp(\varepsilon_\nu-\mu)\, a_\nu^+a_\nu,\\ \sum_j (H_j-\mu) = \sum_\nu(\varepsilon_\nu-\mu)\, a_\nu^+a_\nu.\end{gathered}\tag{6.150}$$

Подставляя эти выражения в формулы для потоков (6.149), получаем

$$\left\langle J^{+}\right\rangle = \frac{c(i\nabla^{+}\mu')}{HT}\sum_{\nu}\varepsilon_{\nu}^{\perp}f_{\nu}(1-f_{\nu}) + \frac{c(i\nabla^{+}T)}{HT^{2}}\sum_{\nu}\varepsilon_{\nu}^{\perp}(\varepsilon_{\nu}-\mu)f_{\nu}(1-f_{\nu}),$$
$$\left\langle W^{+}\right\rangle = -\frac{c(i\nabla^{+}\mu')}{eHT}\sum_{\nu}\varepsilon_{\nu}^{\perp}(\varepsilon_{\nu}-\mu)f_{\nu}(1-f_{\nu}) - \\ -\frac{c(i\nabla^{+}T)}{eHT^{2}}\sum_{\nu}\varepsilon_{\nu}^{\perp}(\varepsilon_{\nu}-\mu)^{2}f_{\nu}(1-f_{\nu}). \tag{6.151}$$

В этих формулах коэффициенты при градиентах температуры и электрохимического потенциала можно выразить через термодинамические функции свободного электронного газа в магнитном поле [47]. Действительно, равновесный диамагнитный момент, число частиц и энтропию электронов в единице объема можно записать в виде

$$M = -\left(\frac{\partial\Omega_0}{\partial H}\right)_{\mu,T}, \quad n_0 = -(\frac{\partial\Omega_0}{\partial\mu})_{H,T}, \quad S = -\left(\frac{\partial\Omega_0}{\partial T}\right)_{\mu,H}, \tag{6.152}$$

где $\Omega_0 = -T\sum_{\nu}\ln\left[\exp\{(\mu-\varepsilon_{\nu})/T\}+1\right]$. Таким образом

$$\sum_{\nu}\varepsilon_{\nu}^{\perp}f_{\nu}(1-f_{\nu}) = n_0T - HT\left(\frac{\partial}{\partial\mu}\right)_{H,T}M,$$
$$\sum_{\nu}\varepsilon_{\nu}^{\perp}(\varepsilon_{\nu}-\mu)f_{\nu}(1-f_{\nu}) = -HT^{2}\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_{\mu,H}(M+\frac{\Omega_0}{H}) \tag{6.153}$$

и т.д.

Тогда (6.151) можно записать в виде

$$\left\langle J^{+}\right\rangle = (i\nabla^{+}\mu')\frac{cn_0}{H} + \frac{cS}{H}(i\nabla^{+}T) + \\ + c\{(-i\nabla^{+}T)\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mu,H} + (-i\nabla^{+}\mu')\left(\frac{\partial M}{\partial\mu}\right)_{T,H}\}, \tag{6.154}$$

$$\left\langle W^{+}\right\rangle = -(i\nabla^{+}\mu')\frac{cTS}{eH} - (i\nabla^{+}T)\frac{cT}{eH}\int\limits_{-\infty}^{\mu} d\mu' \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mu,H} +$$

$$+\frac{cT}{e}\{(i\nabla^{+}T)\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_{\mu,H}\int\limits_{-\infty}^{\mu} d\mu' \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mu',H} +$$

$$+ (i\nabla^{+}\mu')\left(\frac{\partial}{\partial \mu}\right)_{T,H}\int\limits_{-\infty}^{\mu} d\mu' \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mu',H}\}. \quad (6.155)$$

Последний член в формуле (6.154) представляет собой ток, обусловленный неоднородным распределением диамагнитного момента электронов, т.е. (в декартовых координатах) $c\,rot\,\mathbf{M}$. Аналогично последний член в формуле (6.155) есть круговая составляющая выражения

$$-\frac{cT}{e}\,\mathrm{rot}\int\limits_{-\infty}^{\mu} d\mu' \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mu',H},$$

где $\mathbf{M} = (0, 0, M)$. Принятая нами схема включения внешнего электрического поля через инвариантную часть кулоновской энергии электронов приводит к тому, что на всех этапах вычисления потоков градиент химического потенциала полностью эквивалентен внешнему электрическому полю, так что соотношение Эйнштейна, заключающееся в равенстве коэффициентов при $\nabla\mu/e$ и внешнем электрическом поле, в выражениях для потоков выполняется автоматически. Возможен также другой способ включения электрического поля, а именно, можно считать, что пространственно-неоднородное распределение (6.126) существует в отсутствие электрического поля, а член $e\varphi = -eE^{i}\sum_{j} x_{j}^{i}$ рассматривать как возмущение. В этом случае с помощью стандартной методики Кубо можно вычислить линейную поправку к матрице плотности и потоки заряда и энергии, обусловленные этой поправкой. Тогда для величин $\left\langle J^{i}\right\rangle$ и $\left\langle W^{i}\right\rangle$ получаем выражения (6.136) и (6.137) (с заменой в них $\nabla\mu'(x) = \nabla(\mu(x) - e\varphi(x))$ на $\nabla\mu$) плюс дополнительные члены $\delta\left\langle J^i\right\rangle$ и $\delta\left\langle W^i\right\rangle$, пропорциональные внешнему полю;

$$\delta\left\langle J^i\right\rangle = e^2E^k\int\limits_{-\infty}^{0} dte^{\varepsilon t}(\sum_j \dot{x}_j^i,\, \sum_j \dot{x}_j^k(t))_0,$$

$$\delta\left\langle W^i\right\rangle = -eE^k\int\limits_{-\infty}^{0} dte^{\varepsilon t}(\sum_j\{\dot{x}_j^i, H_j-\mu\},\, \sum_j \dot{x}_j^k(t))_0. \qquad (6.156)$$

Эти выражения дают точно такой же вклад в диссипативные потоки заряда и тепла (т.е. потоки, определяющиеся симметричной частью тензоров кинетических коэффициентов), как и предпоследние члены в (6.136) и (6.137), обусловленные градиентом химического потенциала. Поэтому соотношение Эйнштейна для симметричных компонентов кинетических коэффициентов оказывается выполненным. Выражения (6.156) в поперечных бесстолкновительных недиссипативных потоках имеют вид

$$\delta\left\langle J^+\right\rangle = \frac{e^2E^+}{2m^2}\int\limits_{-\infty}^{0} dte^{\varepsilon t}(\sum_j \pi_j^+,\, \sum_j \pi^-(t))_0 =$$
$$= \frac{ie^2E^+}{2m^2\hbar\omega_0^2}\left\langle[\sum_j \pi_j^+,\, \sum_j \pi_j^-]\right\rangle_0 = ieE^+\frac{cn_0}{H}. \qquad (6.157)$$

Аналогично

$$\delta\left\langle W^+\right\rangle = -\frac{e\,E^+}{2m^2}\int\limits_{-\infty}^{0} dte^{\varepsilon t}(\sum_j\{\pi_j^+, H_j-\mu\},\, \sum_j \pi^-(t))_0 =$$
$$= -\frac{ie\,E^+}{m\omega_0}\left\langle\sum_j(H_j+H_j^\perp-\mu)\right\rangle_0 = -\frac{icE^+}{H}\sum_\nu(\varepsilon_\nu+\varepsilon_\nu^\perp-\mu)\,f_\nu. \quad (6.158)$$

Таким образом, для бесстолкновительных потоков в этом случае получаем

$$\left\langle J^+\right\rangle = (ieE^+)\frac{cn_0}{H}+(i\nabla^+\mu)\frac{c}{HT}\sum_\nu \varepsilon_\nu^\perp f_\nu(1-f_\nu)+$$
$$+(i\nabla^+T)\frac{c}{HT^2}\sum_\nu \varepsilon_\nu^\perp(\varepsilon_\nu-\mu)^2 f_\nu(1-f_\nu),$$
$$\left\langle W^+\right\rangle = -(iE^+)\frac{c}{H}\sum_\nu(\varepsilon_\nu+\varepsilon_\nu^\perp-\mu)f_\nu-(\frac{i\nabla^+\mu}{e})\frac{c}{HT}\sum_\nu \varepsilon_\nu^\perp(\varepsilon_\nu-\mu)\times$$
$$\times f_\nu(1-f_\nu)--(\frac{i\nabla^+T}{e})\frac{c}{HT^2}\sum_\nu \varepsilon_\nu^\perp(\varepsilon_\nu-\mu)^2 f_\nu(1-f_\nu). \qquad (6.159)$$

Соответствующие недиагональные элементы тензоров кинетических коэффициентов имеют вид

$$\sigma_{xy}=-\sigma_{yx}=-\frac{cen_0}{H},\quad \beta_{xy}=-\beta_{yx}=\chi_{xy}=-\chi_{yx}=\frac{cTS}{H},$$
$$\eta_{xy}=-\eta_{yx}=-\frac{cT^2}{eH}\int\limits_{-\infty}^{\mu}d\mu'\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mu,H}. \qquad (6.160)$$

Выражения для β_{xy} и формула (6.159) для потока заряда впервые получена в работе Образцова [101]. Формула для потока тепла, выражения (6.160) для β_{xy}, χ_{xy} и η_{xy}, а также правильная интерпретация кажущегося нарушения соотношений Онсагера и Эйнштейна для антисимметричных компонентов тензоров кинетических коэффициентов, приведенные в [47, 105], получены с помощью одноэлектронной функции распределения. В работе [51] бесстолкновительные потоки в магнитном поле и формулы (6.160) получены с помощью многоэлектронной локально-равновесной матрицы плотности.

Рассмотрим теперь диссипативные потоки заряда и тепла, определяющиеся симметричными компонентами тензоров кинетических коэффициентов, четными [173] по магнитному полю. Очевидно, что в (6.136) и (6.137) первые четыре члена каждой формулы нечетны по H. Таким образом, для составляющих диссипативных поперечных потоков мы имеем

$$\langle J^i \rangle = e^2 E^i \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} (\sum_j \dot{x}_j^i, \sum_j \dot{x}_j^i(t))_0 +$$
$$+ \frac{e\nabla^i T}{T} \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} (\sum_j \dot{x}_j^i, \sum_j \{\dot{x}_j^i(t), H_j(t) - \mu\})_0,$$
$$\langle W^i \rangle = -eE^i \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} (\sum_j \{\dot{x}_j^i, H_j - \mu\} \sum_j \dot{x}_j^i(t))_0 -$$
$$- \frac{\nabla^i T}{T} \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} (\sum_j \{\dot{x}_j^i, H_j - \mu\} \sum_j \{\dot{x}_j^i(t), H_j(t) - \mu\})_0. \tag{6.161}$$

В сильном магнитном поле смещение электрона в направлении градиентов обусловлено столкновениями с решеткой. При этом в каждом акте рассеяния центр циклотронной орбиты электрона смещается в направлении приложенной силы на величину, пропорциональную изменению поперечного электронного импульса. Таким образом, движение электронов, создающее диссипативные токи в системе, обусловлено фактически миграцией центра его циклотронной орбиты. При этом операторы потоков (при $q \to 0$) можно записать в виде

$$J^i \simeq J_0^i = -e \sum_j \dot{x}_{0j}^i, \qquad W^i \simeq W_0^i = \sum_j \{\dot{x}_{0j}^i, H_j - \mu\},$$
$$\dot{x}_{0j}^i = \frac{1}{\hbar}[x_{0j}^i,\, H_{el}] \tag{6.162}$$

или в представлении вторичного квантования

$$J^i = -e \sum_{\nu\nu'} \dot{x}_{0\nu'\nu}^i \, a_{\nu'}^+ a_\nu, \quad W^i = \frac{1}{2} \sum_{\nu'\nu} (\varepsilon_{\nu'} + \varepsilon_\nu - 2\mu) \dot{x}_{0\nu'\nu}^i \, a_{\nu'}^+ a_\nu. \tag{6.163}$$

Возможность такого выбора операторов потока доказана в работах [176, 30] на примере поперечной электропроводности электронного газа в сильном магнитном поле.

Теперь мы получаем искомые диагональные элементы тензоров кинетических коэффициентов в виде

$$\sigma_{xx} = \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} \int\limits_{0}^{\beta} d\tau \, \langle J_0^x \, J_0^x(t + i\hbar\tau)\rangle_0 \,,$$

$$\beta_{xx} = \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} \int\limits_{0}^{\beta} d\tau \, \langle J_0^x \, W_0^x(t + i\hbar\tau)\rangle_0 \,,$$

$$\chi_{xx} = \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} \int\limits_{0}^{\beta} d\tau \, \langle W_0^x \, J_0^x(t + i\hbar\tau)\rangle_0 \,,$$

$$\eta_{xx} = \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} \int\limits_{0}^{\beta} d\tau \, \langle W_0^x \, W_0^x(t + i\hbar\tau)\rangle_0 \,. \qquad (6.164)$$

Пусть H_{el} есть гамильтониан взаимодействия электронов со статическими рассеивающими центрами:

$$H_{el} = H_{ei} = \sum_{\nu'\nu,\mathbf{q}} U^{\mathbf{q}}_{\nu'\nu} \, a^+_{\nu'} a_\nu \sum_j e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j},$$

$$U^{\mathbf{q}}_{\nu'\nu} = G_q \, < \nu'|e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}|\nu >, \qquad G_q = \frac{4\pi e^2}{q^2 + q_0^2}, \qquad (6.165)$$

где q_0– обратный радиус дебаевского экранирования, а $\mathbf{R}_j$– координата рассеивающего центра.

Теперь для электропроводности σ_{xx} в борновском приближении по рассеянию получаем

$$\sigma_{xx} = \frac{\beta}{2} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt \, \langle J_o^x \, J_0^x(t)\rangle_0 = \frac{\beta e^2}{2\hbar} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt \sum_{\nu'\nu,\mathbf{q}\mathbf{q}'} (x^x_{0\nu'} - x^x_{0\nu})^2 \, \times$$

$$\times e^{it(\varepsilon_\nu - \varepsilon_{\nu'})/\hbar} \left\langle a^+_{\nu'} a_\nu a^+_\nu \, a_{\nu'} \right\rangle_0 \, U^{\mathbf{q}}_{\nu'\nu} U^{\mathbf{q}'}_{\nu\nu'} \left\langle \sum_{jj'} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j - i\mathbf{q}'\mathbf{R}_{j'}} \right\rangle_0 , \qquad (6.166)$$

усреднение в последнем множителе проводится по хаотическому распределению рассеивающих центров. При этом (см., например, [143])

$$\left\langle \frac{1}{V} \sum_{jj'} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j - i\mathbf{q}'\mathbf{R}_{j'}} \right\rangle_0 \simeq N_i \{\delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}') + O(N)^{-1}\},$$

где N_i – число примесей в единице объема, $N = VN_i$.

Вычисляя интеграл по времени в (6.166) и проводя усреднение ферми-операторов, получаем

$$\sigma_{xx} = \frac{\pi e^2}{\hbar T} \sum_{\nu,\nu',\mathbf{q}} (x^x_{0\nu'} - x^x_{0x})^2 \, |U^{\mathbf{q}}_{\nu'\nu}|^2 \, N_i \, f_\nu (1 - f_{\nu'}) \delta(\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_\nu). \qquad (6.167)$$

Аналогично находятся и другие диагональные элементы:

$$\beta_{xx} = \chi_{xx} = -\frac{\pi e}{\hbar T} \sum_{\nu,\nu',\mathbf{q}} (x^x_{0\nu'} - x^x_{0x})^2 (\varepsilon_\nu - \mu) \, |U^{\mathbf{q}}_{\nu'\nu}|^2 \, N_i \, f_\nu (1 - f_{\nu'}) \delta(\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_\nu),$$
$$\eta_{xx} = \frac{\pi}{\hbar T} \sum_{\nu,\nu',\mathbf{q}} (x^x_{0\nu'} - x^x_{0x})^2 (\varepsilon_\nu - \mu)^2 \, |U^{\mathbf{q}}_{\nu'\nu}|^2 \, N_i \, f_\nu (1 - f_{\nu'}) \delta(\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_\nu). \qquad (6.168)$$

Формула типа (6.167) для фононного рассеяния электронов впервые получена Титейкой [208], а затем целым рядом авторов для различных механизмов рассеяния (см., например, обзорные статьи Адамса и Гольдстейна [132], Кубо с сотрудниками [176]). Выражения для диссипативных потоков в борновском приближении для различных механизмов рассеяния и формулы (6.168) получены методом кинетического уравнения Зыряновым [49], Зыряновым и Калашниковым [50]. Применение этих формул к конкретным гальвано- и термомагнитным явлениям в полупроводниках и металлах можно найти в работах [30, 47, 57, 80, 164, 176] и др.

Термогальваномагнитные коэффициенты для горячих электронов

Хорошим примером задачи вычисления линейного отклика неравновесной системы на возмущение термического типа является теория термогальваномагнитных явлений на горячих электронах в полупроводниках. Сильное внешнее электрическое поле создает неравновесное состояние системы, которое можно описать, например, в терминах средней энергии, среднего импульса и средней плотности электронов проводимости. Для нахождения этих величин нужно сформулировать соответствующие уравнения баланса. Если теперь к системе приложить градиент температуры, то возникнут добавочные потоки заряда и тепла, обусловленные пространственной неоднородностью системы. В линейном приближении по градиентам можно вычислить отклик такой системы и адмиттансы, которые будут зависеть от невозмущенных неравновесных характеристик горячих электронов.

Ниже в качестве простого примера рассмотрим реакцию пространственно-однородного распределения горячих электронов полупроводника на градиент температуры. Гамильтониан системы имеет вид

$$H + H_e + H_{ef} + H_{el} + H_l. \tag{6.169}$$

Здесь H_e – гамильтониан свободных электронов проводимости, H_{ef} – энергия взаимодействия электронов с постоянным внешним электрическим полем, H_{el} – энергия взаимодействия электронов с решеткой, H_l – гамильтониан решетки.

$$H_e = \int dx H_e(x), \quad H_{ef} = -eE_0^i \sum_j x_j^i,$$
$$H_{el} = \int dx H_{el}(x), \qquad H_l = \int dx H_l(x).$$

Здесь e – заряд, а x_j^i – координата j-го электрона, $H_e(x), H_{el}(x), H_l(x)$ – плотности соответствующих гамильтонианов. Интегрирование ведется по объему системы.

Простейшее описание стационарного невозмущенного состояния электронов во внешнем поле $\mathbf{E}_0$ соответствует введению оператора энтропии вида

$$\begin{aligned} S_0(0,0) &= \Phi_0 + \beta_e(H_e - \mu N) + \beta(H_l + H_{el}), \\ \Phi_0 &= \ln \mathrm{Sp}\, \exp\{-\beta_e(H_e - \mu N) - \beta(H_l + H_{el})\}, \end{aligned} \tag{6.170}$$

где β_e и μ – неравновесные значения обратной эффективной температуры и химического потенциала электронов, а β – обратная равновесная температура решетки.

Пусть на рассматриваемую нами систему накладывается дополнительно слабонеоднородное распределение температуры $\delta\beta(x,t)$, причем характерные размеры пространственных неоднородностей температуры будем считать много большими характерных длин в системе. Такому неравновесному состоянию системы соответствует оператор энтропии

$$\begin{aligned} S(t,0) = \Phi(t) + \int dx \{\beta_e(x,t)(H_e(x) - \mu(x,t)N(x)) + \\ + \beta_l(x,t)(H_l(x) + H_{el}(x))\} = S_0(0,0) + \delta S(t,0), \end{aligned} \tag{6.171}$$

$$\delta S(t,0) = \Delta_0 \int dx \{\delta\beta(x,t)(H(x) - \mu N(x)) - \beta_e \delta\mu(x,t) N(x)\},$$
$$H(x) = H_e(x) + H_l(x) + H_{el}(x), \qquad (6.172)$$

где $\delta\mu(x,t)$ – неравновесная добавка к химическому потенциалу электронов, обусловленная их неоднородным распределением, $N(x)$ – плотность пространственного распределения, а $N = \int dx N(x)$ – оператор полного числа электронов.

Уравнения движения операторов, входящих в выражение (6.170), (6.171), имеют вид

$$\dot{H}_e = \frac{eE_0^i P^i}{m} + \dot{H}_{e(l)}, \quad \dot{H}_l + \dot{H}_{el} = -\dot{H}_{e(l)}, \quad \dot{N} = 0, \qquad (6.173)$$

где $\mathbf{P}$ – оператор полного импульса электронов; $\dot{H}_{e(l)} = (i\hbar)^{-1}[H_e,\, H_{el}]$.

$$\dot{N}(x) = -\nabla^i \frac{1}{m} P^i(x), \quad \dot{H}_e(x) = \frac{eE_0^i P^i(x)}{m} - \nabla^i I^i_{H_e}(x) + \dot{H}_{el}(x),$$
$$\dot{H}_l(x) + \dot{H}_{el}(x) = -\nabla^i I^i_{H_l}(x) - \dot{H}_{e(l)}(x), \quad \nabla^i = \partial/\partial x^i. \qquad (6.174)$$

Здесь $P^i(x)$ – плотность электронного импульса, m – масса электрона, $I^i_{H_e}(x)$ и $I^i_{H_l}(x)$ – плотности потоков энергии электронов и энергии решетки, $\dot{H}_{e(l)}(x)$ – скорость изменения локальной энергии электронов за счет взаимодействия их с решеткой. При этом

$$\int dx P^i(x) = P^i, \quad \int dx I^i_{H_e}(x) = I^i_{H_e},$$
$$\int dx I^i_{H_l}(x) = I^i_{H_l}, \quad \dot{H}_{e(l)} = \int dx \dot{H}_{e(l)}(x). \qquad (6.175)$$

Принимая во внимание уравнения (6.174), запишем оператор производства энтропии в линейном приближении по градиентам температуры и химического потенциала:

$$\dot{S}(t,0) = \int dx \beta_e(x,t) \{ \frac{eE_0^i P^i(x)}{m} - \nabla^i I^i_{H_e}(x) + \dot{H}_{el}(x) +$$
$$+ \mu(x,t) \frac{\nabla^i P^i(x)}{m} \} + \int dx \beta_l(x,t) \{ -\nabla^i I^i_{H_l}(x) - \dot{H}_{e(l)}(x) \} -$$
$$- \mathrm{Sp}(\ldots \rho_q(t,0)). \quad (6.176)$$

Здесь $\beta_e(x,t) = \beta_e + \delta\beta(x,t), \quad \beta_l(x,t) = \beta + \delta\beta(x,t)$. Интегрируя по частям члены соотношения (6.176), содержащие дивергенции потоков, и отбрасывая поверхностные интегралы, запишем оператор производства энтропии в виде

$$\dot{S}(t,0) = \int dx \, \{\beta_e \frac{eP^i(x)}{m} \left(E_0^i - \frac{1}{e}\nabla^i \mu(x,t) \right) + (I^i_{H_e}(x) + I^i_{H_l}(x) -$$
$$- \frac{\mu}{m} P^i(x) \,) \nabla^i \beta(x,t) + (\beta_e(x,t) - \beta_l(x,t)) \dot{H}_{e(l)}(x) \, \} - \mathrm{Sp}(\ldots \rho_q(t,0) =$$
$$= \dot{S}_0(0,0) + \delta \dot{S}(t,0), \tag{6.177}$$

$$\dot{S}_0(0,0) = \beta_e \frac{eP^i \, E_0^i}{m} + (\beta_e - \beta) \dot{H}_{e(l)} - \mathrm{Sp}(\ldots \rho_{q0}(0,0), \tag{6.178}$$

$$\delta \dot{S}(t,0) = \Delta_0 \int dx \, \{ \, \beta_e \, J^i(x) \, E^i(x,t) + W^i(x) \, \nabla^i \beta(x,t) \, \}. \tag{6.179}$$

Здесь

$$J^i(x) = \frac{e}{m} P^i(x), \qquad W^i(x) = I^i_{H_e}(x) + I^i_{H_l}(x) - \frac{\mu}{m} P^i(x) \tag{6.180}$$

есть оператор потока заряда и оператор потока тепла соответственно, а

$$E^i(x,t) = -\frac{1}{e} \nabla^i \mu(x,t) \tag{6.181}$$

есть электрическое поле, созданное неоднородностью в распределении электронов. Заметим, что в оператор производства энтропии вошло эффективное электрическое поле $E_0^i - \frac{1}{e}\nabla^i \mu(x,t)$, действующее на электрон. Разбиение оператора энтропии $\dot{S}(t,0)$ соответствует пространственно-однородному невозмущенному режиму горячих электронов. Однако в ряде случаев граничные условия, наложенные на систему, таковы, что и невозмущенное неравновесное состояние оказывается пространственно-неоднородным. Это обстоятельство легко учесть, по крайней мере, в принципе, разбивая $\nabla \mu(x,t)$ и $\nabla \beta(x,t)$ на две части, соответствующие собственному неравновесному состоянию и внешнему термическому возмущению.

Ограничимся рассмотрением пространственно-однородного невозмущенного режима. В этом случае неравновесный процесс описывается статистическими операторами

$$\rho_0(0,0) = \exp\{-\tilde{S}_0(t,0)\} = exp\{-\Phi_0 - \beta_e(H_e - \mu N) - \beta\,(H_l + H_{el}) + \\ + \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\{\beta_e \frac{eE_0^i P^i(t_1)}{m} + (\beta_e - \beta)\dot{H}_{e(l)}(t_1) - \mathrm{Sp}(\ldots \rho_{q0}(0,0))\}\}, \tag{6.182}$$

$$\rho_{q0}(0,0) = \exp\{-\Phi_0 - \beta_e(H_e - \mu N) - \beta\,(H_l + H_{el})\}, \\ \Phi_0 = \ln \mathrm{Sp}\, \exp\{-\beta_e(H_e - \mu N) - \beta\,(H_l + H_{el})\}. \tag{6.183}$$

Неравновесный химический потенциал μ связан с обратной эффективной температурой электронов условием сохранения числа частиц:

$$\langle N \rangle = \mathrm{Sp}\, N\, \rho_{q0}(0,0), \tag{6.184}$$

а эффективную температуру можно найти из макроскопического уравнения баланса средней энергии электронов, которое получается путем усреднения операторного уравнения движения по неравновесному статистическому оператору (6.183).

Неравновесный статистический оператор (6.183) можно разложить по малому взаимодействию электронов с решеткой и внешним "греющим" полем. Разложение по степеням взаимодействия с внешним полем E_0 соответствует разложению по отношению приращения средней энергии электрона при движении его во внешнем поле E_0 за время порядка времени релаксации импульса к средней энергии электрона. Это отношение в теории горячих электронов обычно оказывается малым [87]. В то же время приращение энергии электрона за время порядка времени релаксации энергии в неупругих столкновениях с решеткой может быть одного порядка или больше средней энергии электрона, чем и объясняется эффект разогрева внешним полем. В связи с этим в операторе производства энтропии $\dot{S}(t,0)$ и $\dot{S}(t+t_1,t_1)$ можно не учитывать малые перекрестные члены, линейные по термическому возмущению и по взаимодействию с внешним полем E_0. Разлагая (6.183) по степеням оператора производства энтропии до членов первого порядка, находим стационарное уравнение баланса энергии электронов

$$\frac{e^2}{m^2}\beta_e E_0^i E_0^k \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} \left(P^i,\, P^k(t) \right) + (\beta_e - \beta) \int\limits_{-\infty}^{0} dt e^{\varepsilon t} \left(\dot{H}_{e(l)},\, \dot{H}_{e(l)}(t) \right) = 0. \tag{6.185}$$

Это трансцендентное алгебраическое уравнение, определяющее величину β_e. Уравнения (6.184) и (6.185) решают задачу описания невозмущенного неравновесного состояния системы.

Таким образом, поправка к неравновесному статистическому оператору, определяющая реакцию на термическое возмущение, принимает вид

$$\delta\rho(t,0) = -\int_0^1 d\tau\, \rho_0^{\tau}(0,0)\, \Delta_0 \int dx \left\{ \delta\beta(x,t) \left(H(x) - \mu N(x) - \right.\right.$$
$$\left.\left. - \beta_e \delta\mu(x,t) N(x) \right\} \rho_0^{1-\tau}(0,0) + \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int_0^1 d\tau\, \rho_0^{\tau}(0,0)\, \Delta_0 \times$$
$$\times \int dx \left\{ \beta_e\, J^i(x,t_1)\, E^i(x,t+t_1) + W^i(x,t_1)\, \nabla^i \beta(x,t+t_1) \right\} \rho_0^{1-\tau}(0,0). \tag{6.186}$$

Теперь не составляет труда вычислить поправки к средним значениям потоков заряда и тепла, обусловленных термическим возмущением системы. Имеем

$$\delta \left\langle J^i(x) \right\rangle^t = \int dx' \left\{ (J^i(x)|N(x'))\beta_e \delta\mu(x',t) - (J^i(x)|H(x') - \right.$$
$$- \mu N(x'))\delta\beta(x',t) \Big\} + \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int dx' \{ (J^i(x)|J^k(x',t_1))\beta_e\, E^k(x',t+t_1) +$$
$$\left. + (J^i(x)|W^k(x',t_1))\nabla^k \beta(x',t+t_1) \right\}, \tag{6.187}$$

$$\delta \left\langle W^i(x) \right\rangle^t = \int dx' \left\{ (W^i(x)|N(x'))\beta_e \delta\mu(x',t) - (W^i(x)|H(x') - \right.$$
$$- \mu N(x'))\delta\beta(x',t) \Big\} + \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int dx' \{ (W^i(x)|J^k(x',t_1))\beta_e\, E^k(x',t+t_1) +$$
$$\left. + (W^i(x)|W^k(x',t_1))\nabla^k \beta(x',t+t_1) \right\}. \tag{6.188}$$

Соотношения (6.187), (6.188) определяют тензоры электропроводности, термодиффузии, диффузионной теплопроводности и теплопроводности горячих электронов по отношению к слабому термическому возмущению с учетом временной и пространственной дисперсии. Тензоры кинетических коэффициентов выражаются через макроскопические характеристики невозмущенного неравновесного состояния β_e и μ, определяемые из уравнений (6.184), (6.185). В случае, если до включения термического возмущения система находилась в состоянии термодинамического равновесия ($E_0 = 0$), из (6.184) и (6.185) следует, что $\beta_e = \beta$, химический потенциал μ равен своему равновесному значению. В этом случае $\rho_0(0,0) = \rho_{q0}(0,0) = \rho_0$, где ρ_0 – равновесное распределение Гиббса. Корреляционные функции по распределению $\rho_0(0,0)$ в (6.187), (6.188) переходят в равновесные корреляционные функции (5.174), и формулы (6.187), (6.188) сводятся к обычным выражениям теории линейного отклика равновесных систем на термическое возмущение [37, 153, 173, 191].

Кинетика горячих электронов в квантующих магнитных полях

Нелинейные гальваномагнитные эффекты в проводящих кристаллах в классической области изменения напряженности внешнего магнитного поля хорошо описываются с помощью одноэлектронного кинетического уравнения. Этот подход может быть строго обоснован в рамках многоэлектронной теории [62]. В квантующих магнитных полях составляющие поперечного кинетического импульса свободных электронов не коммутируют с их энергией, что приводит к неприменимости обычных кинетическх уравнений для рассмотрения этой задачи. В частном случае, когда внешнее электрическое поле перпендикулярно магнитному, гамильтониан свободных электронов в скрещенных полях точно диагонализируется. Это обстоятельство в той или иной форме используется во всех существующих работах по кинетике горячих электронов в квантующих магнитных полях [55, 138, 159].

Теория горячих электронов в классической области изменения напряженности магнитного поля оперирует двумя связанными уравнениями, выражающими собой баланс средней энергии и среднего импульса системы, и переносится без изменений на случай переменных электрических полей. При этом гамильтониан основного состояния свободных электронов не содержит электрического поля. В то же время теоретическое описание кинетики горячих электронов в квантующих магнитных полях, развитое в работах [55, 159], основано только на одном уравнении баланса энергии, которое выведено лишь для случая взаимно перпендикулярных полей и не обобщается на переменные и произвольно ориентированные электрические поля, а энергия основного состояния электронов включает член взаимодействия с электрическим полем. При этом возникает впечатление, что это описание не сооответствует общей структуре теории классической области. Кроме того, неясны границы применимости полученных результатов.

Рассмотрим кинетику горячих электронов в квантующих магнитных полях с помощью неравовесного многоэлектронного статистического оператора, сохранив постановку задачи, изложенную для классической области в работах [62]. Покажем, что результаты работ [55, 138, 159] могут быть получены в рамках единой теоретической схемы, общей как для классической, так и для квантовой области. Теория пригодна при любой взаимной ориентации электрического и магнитного полей и без изменений может быть перенесена на переменные электрические поля. Рассмотрим случай высокой концентрации электронов проводимости, когда частота столкновений электронов между собой много больше частоты столкновений их с решеткой. При этом неравновесную электронную подсистему можно описать набором макропараметров – средними значениями энергии, импульса и числа частиц (или величинами, сопряженными с этими параметрами в смысле квазиравновесной термодинамики).

Рассмотрим систему взаимодействующих электронов проводимости и рассеивателей (фононы и примеси) в проводящем кристалле, помещенном в сильные магнитное $(0, 0, H)$ и электрическое $(0, E^{\perp}, E^{z})$ поля. Гамильтониан системы запишем в виде

$$H = H'_e + H_{el} + H_{ef} + H_l, \qquad H'_e = H_e + H_{ee},$$

$$H_e = \sum_j H_j = \sum_j (H_j^{\|} + H_j^{\perp}) = \sum_j \frac{p_j^{z2}}{2m} + \sum_j \frac{1}{4m}(p_j^+ p_j^- + p_j^- p_j^+),$$

$$H_{ee} = \sum_{qji} \frac{4\pi e^2}{q^2}\, e^{iq(x_i - x_j)}, \tag{6.189}$$

e – заряд электрона, p_j^{α} и x_j^{α} – компоненты его кинетического импульса и координат. При этом

$$[p_j^+\, p_j^-] = 2m\hbar\omega_0, \qquad [p_j^{\pm}\, H_e] = [p_j^{\pm}\, H_e^{\perp}] = \pm\hbar\omega_0\, p_j^{\pm}, \tag{6.190}$$

где ω_0 – циклотронная частота электронов. H_{ef} есть гамильтониан взаимодействия электронов с внешним электрическим полем:

$$H_{ef} = -eE^{\alpha} \sum_j x_j^{\alpha} = -e \sum_j (E^z z_j + \frac{1}{2}(E^+ x_{0j}^- + E^- x_{0j}^+) - \\ - \frac{ie}{2m\omega_0} \sum_j (E^- p_j^+ - E^+ p_j^-)). \quad (6.191)$$

Здесь мы ввели координаты центра циклотронной орбиты электрона в плоскости, перепендикулярной магнитному полю $x_{0j}^{\pm}$, и координаты относительного движения с помощью соотношений

$$x_j^{\pm} = x_{0j}^{\pm} \pm \frac{i}{m\omega_0} p_j^{\pm}. \quad (6.192)$$

Таким образом, энергию взаимодействия электронов с поперечной составляющей электрического поля $H_{ef}^{\perp}$ можно представить как сумму вкладов от центров орбит и от координат относительного движения:

$$H_{ef}^{\perp} = H_{ef}^{cen} + H_{ef}^{otn}. \quad (6.193)$$

Координаты центра $x_{0j}^{\pm}$ коммутируют с H_j, но не коммутируют между собой. Выберем представление Ландау, диагонализирующее операторы H_j и $y_{0j} = (x_{0j}^+ - x_{0j}^-)/2$. Соответствующие волновые функции имеют вид

$$|\nu = np^z y_0 >= (4\pi^2\alpha)^{-1/2} \exp\{\frac{ip^z z}{\hbar} - \frac{iy_0 x}{\alpha^2}\}\Phi_0\left(\frac{y - y_0}{\alpha}\right), \quad (6.194)$$

$y_0 = -\alpha^2 p^x/\hbar$ – собственные значения выбранной компоненты оператора координаты центра орбиты, $\alpha^2 = \hbar/(m\omega_0)$, Φ_n – нормированная волновая функция одномерного осциллятора. Соответствующие значения одноэлектронной энергии имеют вид

$$\varepsilon_{\nu} = \varepsilon_{\nu}^{\parallel} + \varepsilon_{\nu}^{\perp}, \quad \varepsilon_{\nu}^{\parallel} = \frac{p^{z2}}{2m}, \quad \varepsilon_{\nu}^{\perp} = \hbar\omega_0(n + 1/2). \quad (6.195)$$

Заметим, что в классической области $\nu = (p^x, p^y, p^z), \varepsilon_{\nu} = p^2/2m$. Квантующие магнитные поля соответствуют неравенству $\hbar\omega_0 >> \bar{\varepsilon}^{\parallel}$, где $\bar{\varepsilon}^{\parallel}$ – средняя энергия продольного движения электрона. При этом выполняется также неравенство $\omega_0 >> \omega_{el}^{\perp}$, где $\omega_{el}^{\perp}$ – частота релаксации поперечного импульса электронов. Если $\hbar\omega_0 < \bar{\varepsilon^{\|}}$, но $\omega_0 > \omega_{el}^{\perp}$, то магнитное поле сильное в классическом смысле. При $\omega_0 < \omega_{el}^{\perp}$ реализуется случай слабых полей.

H_{el}, H_l – гамильтонианы взаимодействия электронов с решеткой и свободных рассеивателей соответственно, причем

$$H_{el} = H_{eph} + H_{ei}, \quad H_{eph} = \sum (C_{q\lambda} e^{i\mathbf{q}\mathbf{X}_j}\, b_{q\lambda} + C_{-q\lambda} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{X}_j}\, b_{q\lambda}^{+}),$$
$$H_{ei} = \sum G_q e^{i\mathbf{q}\mathbf{X}_j}\, \rho_{-q}, \qquad H_l = \sum \hbar\Omega_{q\lambda} b_{q\lambda}^{+} b_{q\lambda}. \tag{6.196}$$

Здесь $C_{q\lambda}$, G_q – фурье-образы энергии взаимодействия электронов с фононами и примесями; $b_{q\lambda}^{+}, b_{q\lambda}$ – бозе-операторы фононов с волновым вектором q, поляризацией λ и частотой $\Omega_{q\lambda}$; $\rho_q = \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{X}_j}$ – фурье-компоненты плотности распределения примесей; $\mathbf{X}_j$ – их координаты. В представлении вторичного квантования, которое мы будем использовать, имеем

$$H_e = \sum \varepsilon_\nu\, a_\nu^{+}\, a_\nu, \quad H_{eph} = \sum (U_{\nu'\nu}^{q\lambda}\, b_{q\lambda} + U_{\nu'\nu}^{-q\lambda}\, b_{q\lambda}^{+}) a_\nu^{+}\, a_\nu,$$
$$H_{ei} = \sum U_{\nu'\nu}^{q}\, \rho_{-q} a_\nu^{+}\, a_\nu,$$
$$U_{\nu'\nu}^{q\lambda} = C_{q\lambda} < \nu' | e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}} | \nu >, \quad U_{\nu'\nu}^{q} = G_q < \nu' | e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}} | \nu >, \tag{6.197}$$

где $a_\nu^{+}\, a_\nu$ – ферми-операторы электронов в состояниях с волновыми функциями (6.194) и энергией ε_ν.

Состояние неравновесной системы опишем средними значениями операторов H_e', P^α, H_l, где $P^\alpha = \sum_j p_j^\alpha$ – полный импульс, а N – оператор числа частиц электронов. Уравнения движения для этих операторов имеют вид

$$\dot{H}_e' = \frac{eEP}{m} + \dot{H}_{e(l)}, \quad \dot{P}^z = eNE^z + \dot{P}_{(l)}^z, \quad \dot{P}^{\pm} = eNE^{\pm} \mp i\omega_0\, P^{\pm},$$
$$\dot{N} = 0, \qquad \dot{H}_l = \dot{H}_{l(e)}. \tag{6.198}$$

Здесь

$$\dot{A} = \frac{1}{i\hbar}[A, H], \quad E^{\pm} = E^x \pm iE^y, \quad \dot{H}_{e(l)} = \frac{1}{i\hbar}[H_e, H_{el}],$$

$$\dot{P}^\alpha = \frac{1}{i\hbar}[P^\alpha, H_{el}], \quad \dot{H}_{l(e)} = \frac{1}{i\hbar}[H_l, H_{el}].$$

Следуя технике неравновесного статистического оператора (НСО), построим оператор энтропии системы:

$$S(t,0) = \Phi + \beta_e(H_e' - \mathbf{VP} - \mu' N) + \beta H_l,$$
$$\Phi = ln\, Sp\, \exp\{-\beta_e(H_e' - \mathbf{VP} - \mu' N) - \beta H_l\}, \quad (6.199)$$

в котором $\mu' = \mu - mV^2/2$; β_e, V, μ, β – параметры, термодинамически сопряженные средним значениям операторов H_e', P, N, H_l и имеющие смысл обратной эффективной температуры, дрейфовой скорости и химического потенциала электронов и обратной равновесной температуры решетки.

Из уравнений движения (6.198) следует, что скорость изменения оператора $S(t,0)$ во времени (оператор производства энтропии) в линейном приближении по взаимодействию подсистем имеет вид

$$\dot{S}(t,0) = \frac{\partial S(t,0)}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[S(t,0), H] = \beta_e \dot{H}_{e(l)} - \beta_e \mathbf{V}\dot{\mathbf{P}}_{(l)} + \beta \dot{H}_{l(e)} =$$
$$= \frac{1}{i\hbar}[S(t,0), H_{el}]. \quad (6.200)$$

Неравновесный статистический оператор системы при этом можно записать в виде

$$\rho = \exp\{-S(t,0) + \int\limits_{-\infty}^{0} dt'\, e^{\varepsilon t'}\, \dot{S}(t+t',t')\}. \quad (6.201)$$

Здесь $\dot{S}(t+t',t') = U_{t'}\dot{S}(t+t',0)U_{-t'}$, а U_t – оператор эволюции системы с гамильтонианом H. Разлагая оператор ρ по взаимодействию H_{el} с точностью до членов первого порядка малости, получаем

$$\rho = \rho_q + \delta\rho = e^{-S(t,0)} + \int\limits_{-\infty}^{0} dt'\, e^{\varepsilon t'} \int\limits_{0}^{1} d\tau\, e^{-\tau S(t,0)} \dot{S}(t+t',t') e^{(\tau-1)S(t,0)}. \quad (6.202)$$

Заметим что, согласно (6.200) оператор $S(t,0)$ является интегралом движения при $H_{el} = 0$. Поэтому второй член формулы (6.202) можно преобразовать следующим образом:

$$\delta\rho = \int\limits_{-\infty}^{0} dt'\, e^{\varepsilon t'} \int\limits_{0}^{1} d\tau\, e^{-\tau S(t,0)} U^0_{t'} \dot{S}(t+t',0) U^0_{-t'} e^{(\tau-1)S(t,0)} =$$

$$= -\frac{1}{i\hbar} \int\limits_{-\infty}^{0} dt'\, e^{\varepsilon t'}\, U^0_{t'}\, [e^{-S(t+t',0)}\, H_{el}] U^0_{-t'} =$$

$$= -\frac{1}{i\hbar} \int\limits_{-\infty}^{0} dt'\, e^{\varepsilon t'}\, [e^{-S(t,0)}\, H_{el}(t')], \quad (6.203)$$

где $H_{el}(t') = U^0_{t'} H_{el} U^0_{-t'}$.

Рассмотрим теперь средние значения операторов, фигурирующих в выражении для $S(t,0)$. Примем, что объем системы равен единице. Будем полагать, что энергия межэлектронного взаимодействия H_{ee} много меньше энергии свободных электронов H_e, и в практических вычислениях учитывать ее не будем. Скорость упорядоченного дрейфа электронов будем считать малой по сравнению со средней скоростью их теплового движения $mV^2/\bar{\varepsilon}^{1/2} \equiv \gamma_1 << 1$ ($\bar{\varepsilon}$ – средняя энергия электрона). Введем следующие обозначения для средних величин

$$\langle A\rangle^t = \mathrm{Sp}(A\rho), \quad \langle A\rangle^t_q = \mathrm{Sp}(A\rho_q) = \mathrm{Sp}(A\, e^{-S(t,0)}), \quad \langle A\rangle^t_0 = \mathrm{Sp}(A\, e^{-S_0(t,0)}),$$

где $S_0(t,0)$ – значение оператора $S(t,0)$ при $V^\alpha = 0$. Тогда средние значения операторов H_e и N определяются в нулевом приближении по γ_1:

$$\langle H_e\rangle^t = \langle H_e\rangle^t_q \simeq \langle H_e\rangle^t_0 = \sum_\nu \varepsilon_\nu\, f_\nu,$$

$$\langle N\rangle^t = \langle N\rangle^t_q \simeq \langle N\rangle^t_0 = \sum_\nu\, f_\nu = n_0,$$

$$f_\nu = \{\exp{(x_\nu + 1)}\}^{-1}, \quad x_\nu = \beta_e\,(\varepsilon_\nu - \mu), \quad (6.204)$$

n_0 – концентрация электронов.

Средние значения компонент полного импульса электронов имеют вид

$$\langle P^z\rangle^t = \beta_e V^z\, (P^z,\, P^z)^t = \beta_e V^z \sum_\nu p^{z2} f_\nu (1 - f_\nu) = mn_0\, V^z. \quad (6.205)$$

Скобки $(A,\,B)^t$ обозначают, как обычно, корреляционные функции вида:

$$(A,\,B)^t = \int\limits_0^1 \mathrm{Sp}\{A,\, e^{-\tau S_0(t,0)}\,(B - \langle B\rangle_0^t) e^{(\tau-1)S_0(t,0)}\} d\tau. \qquad (6.206)$$

Аналогично

$$\left\langle P^+\right\rangle^t = \left\langle P^+\right\rangle_q^t = \frac{\beta_e V^+}{2}\,(P^+,\,P^-)^t = \frac{V^+}{2\hbar\omega_0}\left\langle P^+P^-\right\rangle_0^t (1 - e^{-\beta_e\hbar\omega_0}) =$$
$$= \frac{V^+}{2\hbar\omega_0}\left\langle P^+P^- \,-\, P^-P^+\right\rangle_0^t = mn_0\,V^+, \quad \left\langle P^-\right\rangle^t = mn_0\,V^-. \quad (6.207)$$

Таким образом, $\langle P^\alpha\rangle^t = \langle P^\alpha\rangle_q^t = mn_0\,V^\alpha$.

Перейдем к усреднению операторных уравнений движения для энергии и импульса электронов. Имеем

$$\frac{d}{dt}\left\langle H_e\right\rangle_q^t = en_0\mathbf{E}\,\mathbf{V} + \left\langle \dot{H}_{e(l)}\right\rangle^t, \qquad (6.208)$$

$$\frac{d}{dt}\left\langle P^z\right\rangle_q^t = en_0 E^z + \left\langle \dot{P}^z_{(l)}\right\rangle^t, \quad \frac{d}{dt}\left\langle P^\pm\right\rangle_q^t = en_0\,E^\pm \mp i\omega_0 mn_0\,V^\pm + \left\langle \dot{P}^\pm_{(l)}\right\rangle^t. \qquad (6.209)$$

Эти уравнения точно совпадают с усредненными уравнениями баланса в классической области. Отметим, что член $en_0E^\perp V^y$ в (6.208) представляет собой джоулево тепло, получаемое электронами при относительном движении их в плоскости, перпендикулярной магнитному полю. Действительно, этот член – квазиравновесное среднее величины $[H_e, H_{ef}^{otn}]/(i\hbar)$, поскольку энергия взаимодействия центров орбит с электрическим полем коммутирует с H_e. Поэтому член $\left\langle \dot{H}_{e(l)}\right\rangle^t$ должен описывать как рассеяние энергии горячими электронами при неупругих столкновенях с решеткой, так и джоулево тепло, получаемое электронами при движении центров орбит в направлении электрического поля.

Рассмотрим теперь столкновительные члены в формулах (6.208) и (6.209). Разлагая поправку к матрице плотности по степеням оператора $\beta_e\mathbf{VP}$, получаем с точностью до членов, линейных по V^α включительно

$$\delta\rho = -\frac{1}{i\hbar}\int\limits_{-\infty}^{0} dt'\, e^{\varepsilon t'}\, U^0_{t'} K U^0_{-t'} = \delta\rho^{(0)} + \delta\rho^{(1)} + \ldots, \qquad (6.210)$$

$$K = [e^{-S(t+t',0)},\, H_{e(l)}] = K^{(0)} + K^{(1)} + \ldots, \qquad (6.211)$$

$$K^{(0)} = [e^{-S(t+t',0)},\, H_{e(l)}] = (e^{-S_0(t+t',0)} H_{el} e^{S_0(t+t',0)} - H_{el}) e^{-S(t+t',0)}, \qquad (6.212)$$

$$K^{(1)} = [\Lambda e^{-S(t+t',0)},\, H_{e(l)}] = (\Lambda e^{-S_0(t+t',0)} H_{el} e^{S_0(t+t',0)} - H_{el}\Lambda) e^{-S(t+t',0)}, \qquad (6.213)$$

$$\delta\rho^{(0)} = -\frac{1}{i\hbar}\int\limits_{-\infty}^{0} dt'\, e^{\varepsilon t'}\, U^0_{t'} K^{(0)} U^0_{-t'}, \quad \delta\rho^{(1)} = -\frac{1}{i\hbar}\int\limits_{-\infty}^{0} dt'\, e^{\varepsilon t'}\, U^0_{t'} K^{(1)} U^0_{-t'}. \qquad (6.214)$$

Оператор Λ определяется при этом разложением

$$e^{-S(t+t',0)} = (1 + \Lambda + \ldots)\, e^{-S(t+t',0)},$$
$$\Lambda = \beta_e V^z P^z + \frac{V^- P^+}{2\hbar\omega_0}\,(e^{\beta_e\hbar\omega_0} - 1) + \frac{V^+ P^-}{2\hbar\omega_0}\,(1 - e^{-\beta_e\hbar\omega_0}). \qquad (6.215)$$

В классической области $\Lambda = \beta_e \mathbf{VP}$.

Раскроем выражения для $K^{(0)}$ и $K^{(1)}$ в представлении вторичного квантования при рассеянии на фононах

$$K^{(0)} = \sum \{U^{q\lambda}_{\nu\nu'}\, b_{q\lambda}\, (e^{\beta\hbar\Omega_{q\lambda} + \beta_e(\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_\nu)} - 1) + U^{-q\lambda}_{\nu\nu'}\, b^+_{q\lambda}\, (e^{-\beta\hbar\Omega_{q\lambda} + \beta_e(\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_\nu)} - 1)\} \times$$
$$\times\, a^+_\nu\, a_{\nu'}\, e^{-S(t+t',0)}, \quad (6.216)$$

$$K^{(1)} = \sum \Lambda_{\mu'\mu}\{U^{q\lambda}_{\nu\nu'}\, b_{q\lambda}\, e^{\beta\hbar\Omega_{q\lambda} + \beta_e(\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_\nu)} + U^{-q\lambda}_{\nu\nu'}\, b^+_{q\lambda}\, e^{-\beta\hbar\Omega_{q\lambda} + \beta_e(\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_\nu)}\} \times$$
$$\times\, a^+_{\mu'}\, a_\mu\, a^+_\nu a_{\nu'} - (U^{q\lambda}_{\nu\nu'}\, b_{q\lambda} + U^{-q\lambda}_{\nu\nu'}\, b^+_{q\lambda})\, a^+_\nu a_{\nu'}\, a^+_{\mu'} a_\mu\, e^{-S(t+t',0)}. \qquad (6.217)$$

Аналогичные формулы получаются при рассеянии на примесях. Здесь $\Lambda_{\mu'\mu}$ – матричные элементы оператора (6.215) в одноэлектронном представлении; параметры β_e, μ, V^α взяты в момент времени $t + t'$. Ограничимся рассмотрением стационарного случая, когда электрическое поле не зависит от времени. При этом и введенные нами параметры не зависят от времени. В операторах эволюции U^0_t, как и в классическом случае, удержим только диагональную часть гамильтониана:

$$U^0_t = \exp\{\frac{it}{\hbar}(H_e + H_l + H^{cent}_{ef})\}. \tag{6.218}$$

При этом

$$\begin{aligned} U^0_t\, a^+_\nu\, U^0_{-t} &= a^+_\nu\, e^{\frac{it}{\hbar}\bar{\varepsilon}_\nu}, \qquad & U^0_t\, b^+_{q\lambda}\, U^0_{-t} &= b^+_{q\lambda}\, e^{i\Omega_{q\lambda}t}, \\ U^0_t\, a_\nu\, U^0_{-t} &= a_\nu\, e^{-\frac{it}{\hbar}\bar{\varepsilon}_\nu}, \qquad & U^0_t\, b_{q\lambda}\, U^0_{-t} &= b_{q\lambda}\, e^{-i\Omega_{q\lambda}t}, \end{aligned} \tag{6.219}$$

где

$$\bar{\varepsilon}_\nu = \varepsilon_\nu + V_0\, p^x, \qquad\qquad V_0 = \frac{c\, E^\perp}{H}. \tag{6.220}$$

Теперь вычисления столкновительных членов проводятся элементарно. Для величины $\left\langle \dot{H}_{e(l)} \right\rangle$ получаем

$$\begin{aligned} \left\langle \dot{H}_{e(l)} \right\rangle = \mathrm{Sp}(\left\langle \dot{H}_{e(l)} \right\rangle \delta\rho^{(0)}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum (\varepsilon_\nu - \varepsilon_{\nu'}) |U^{q\lambda}_{\nu'\nu}|^2 \{(N_{q\lambda} + 1) \times \\ \times\ f_{\nu'}(1 - f_\nu) - N_{q\lambda}\, f_\nu (1 - f_{\nu'})\} \delta(\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_\nu - \hbar\Omega_{q\lambda} + \hbar q^x V^0) + \\ + \frac{\pi}{\hbar} \sum (\varepsilon_\nu - \varepsilon_{\nu'}) |U^q_{\nu'\nu}|^2\, N_i\, (f_{\nu'} - f_\nu) \delta(\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_\nu + \hbar q^x V^0). \end{aligned} \tag{6.221}$$

Здесь $N_{q\lambda} = \left\langle b^+_{q\lambda}\, b_{q\lambda} \right\rangle = \{\exp(\beta\hbar\Omega_{q\lambda}) - 1\}^{-1}$ – равновесная функция распределения фононов. $N_i = \langle \rho_q \rho_{-q} \rangle_0$ – концентрация хаотически распределенных статических рассеивающих центров.

При выводе формулы (6.221) мы учли закон сохранения x-составляющей одноэлектронного импульса $p^{'x} = p^x + \hbar q^x$. Заметим, что законы сохранения энергии в формуле (6.221) выражают собой обмен энергией между тремя подсистемами – электронами, решеткой и электрическим полем. Действительно, при переходе электрона из состояния ν в состояние ν', например с поглощением фонона частоты $\Omega_{q\lambda}$, происходит смещение центра электронной орбиты на величину

$$\Delta y_0 = y_{0\nu} - y_{0\nu'} = \frac{\alpha^2}{\hbar}(p^{'x} - p^x) = \alpha^2 q^x$$

в направлении поперечной составляющей электрического поля. При этом электрон приобретает от поля энергию $eE^\perp \Delta y_0 = \hbar q^x V_0$, так что закон сохранения энергии в элементарном акте рассеяния имет вид $(\varepsilon_\nu - \varepsilon_{\nu'}) = -\hbar\Omega_{q\lambda} + \hbar q^x V_0$ в сооответствии с (6.221). При упругом рассеянии (второй член в формуле (6.221)) закон сохранения энергии выражает тот факт, что изменение x-составляющей электронного импульса на величину $\hbar q^x$ приводит к смещению центра орбиты на Δy_0 и приращению энергии электрона на величину $(\varepsilon_\nu - \varepsilon_{\nu'}) = \hbar q^x V_0$ за счет внешнего электрического поля.

Рассмотрим теперь средние $\dot{P}^\alpha_{(l)}$. Опуская громоздкие выкладки, приведем лишь результаты вычисления этих средних:

$$\left\langle \dot{P}^x_{(l)} \right\rangle = -\frac{2\pi}{\hbar} \sum \hbar q_x |U^{q\lambda}_{\nu'\nu}|^2 \{(N_{q\lambda}+1)\, f_{\nu'}(1-f_\nu) - N_{q\lambda}\, f_\nu(1-f_{\nu'})\}\times$$
$$\times\delta(\varepsilon_{\nu'}-\varepsilon_\nu-\hbar\Omega_{q\lambda}+\hbar q^x V^0) - \frac{\pi}{\hbar}\sum \hbar q_x |U^q_{\nu'\nu}|^2\, N_i\, (f_{\nu'}-f_\nu)\delta(\varepsilon_{\nu'}-\varepsilon_\nu+\hbar q^x V^0). \tag{6.222}$$

$$\left\langle \dot{P}^y_{(l)} \right\rangle = 0, \tag{6.223}$$

$$\left\langle \dot{P}^z_{(l)} \right\rangle = -\frac{2\pi}{\hbar}\beta_e V^z \sum (\hbar q_z)^2 |U^{q\lambda}_{\nu'\nu}|^2\, (N_{q\lambda}+1-f_\nu)\, f_{\nu'}(1-f_\nu)\times$$
$$\times\, \delta(\varepsilon_{\nu'}-\varepsilon_\nu-\hbar\Omega_{q\lambda}+\hbar q^x V^0) - \frac{\pi\beta_e V^z}{\hbar}\sum(\hbar q_z)^2 |U^q_{\nu'\nu}|^2\, N_i\,\times$$
$$\times\, f_{\nu'}(1-f_\nu)\,\delta(\varepsilon_{\nu'}-\varepsilon_\nu+\hbar q^x V^0). \tag{6.224}$$

Теперь уравнения баланса поперечного импульса можно записать в виде

$$en_0 E^\pm \mp i\omega_0 m n_0 V^\pm + \left\langle \dot{P}_{(l)} \right\rangle = 0, \tag{6.225}$$

причем $E^\pm = \pm i E^\perp$. Столкновительный член этой формулы имеет порядок величины $\left\langle \dot{P}_{(l)} \right\rangle \omega^\perp_{el}$, где $\omega^\perp_{el}$ – частота релаксации поперечного импульса электронов. Принимая во внимание малость параметра $\gamma_2 = \omega^\perp_{el}/\omega_0$, решим уравнение (6.225) итерациями по γ_2, так что $V^\pm = V^\pm_0 + V^\pm_1 + \ldots$. В нулевом приближении по γ_2 очевидно, что

$$V^\pm_0 = \pm\frac{eE^\pm}{i\omega_0 m}, \tag{6.226}$$

откуда

$$V^x_0 = V_0 = \frac{cE^\perp}{H}, \qquad V^y_0 = 0. \tag{6.227}$$

В первом приближении по γ_2

$$V_0^x = \pm \frac{\left\langle \dot{P}_{(l)}^x \right\rangle}{i\omega_0 m n_0}, \quad V_1^x = 0, \quad V_1^y = -\frac{\left\langle \dot{P}_{(l)}^x \right\rangle}{\omega_0 m n_0}. \tag{6.228}$$

Таким образом, в первом приближении по γ_2 диссипативный ток равен

$$j^y = e n_0 V_1^y = -\frac{\left\langle \dot{P}_{(l)}^x \right\rangle}{\omega_0 m} = e \left\langle \dot{y}_{0(l)} \right\rangle . \tag{6.229}$$

Формула (6.229) означает, что нелинейный диссипативный ток в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, определяется средней скоростью движения центра циклотронной орбиты электрона. Заметим, что аналогичным образом обстоит дело и в линейной теории [176], хотя выражения для тока горячих электронов отличается от линейного и имеет вид

$$\begin{aligned} j^y = \frac{2\pi c}{\hbar H} \sum \hbar q_x |U_{\nu'\nu}^{q\lambda}|^2 \{N_{q\lambda} (f_{\nu'} - f_\nu) + f_{\nu'}(1 - f_\nu)\} \times \\ \times\ \delta(\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_\nu - \hbar\Omega_{q\lambda} + \hbar q^x V^0) + \\ + \frac{\pi c}{\hbar H} \sum \hbar q_x |U_{\nu'\nu}^{q}|^2 \, N_i \, (f_{\nu'} - f_\nu) \delta(\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_\nu + \hbar q^x V^0). \end{aligned} \tag{6.230}$$

Разлагая это выражение по параметру γ_1, получаем

$$j^y = \frac{n_0 e^2 \omega_{el}^\perp}{m\omega_0^2} \, E^\perp, \tag{6.231}$$

где $\omega_{el}^\perp$ – частота релаксации среднего поперечного импульса,

$$\begin{aligned} \omega_{el}^\perp = \frac{2\pi\beta_e}{\hbar m n_0} \sum (\hbar q_x)^2 |U_{\nu'\nu}^{q\lambda}|^2 \{(N_{q\lambda} + 1 - f_\nu) \times \\ \times\ \delta(\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_\nu - \hbar\Omega_{q\lambda} + \hbar q^x V^0) + \\ + \frac{\pi\beta_e}{\hbar m n_0} \sum (\hbar q_x)^2 |U_{\nu'\nu}^{q}|^2 \, N_i \, f_{\nu'}(1 - f_\nu) \delta(\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_\nu + \hbar q^x V^0). \end{aligned} \tag{6.232}$$

Формула (6.231) другими методами была получена в работах [57, 138, 139]. Из нашего рассмотрения следует, что эта формула соответствует первому приближению по параметру γ_2.

Уравнение баланса продольного импульса не содержит параметра γ_2:

$$\left\langle \dot{P}^z_{(l)} \right\rangle = mn_0 V^z = \frac{en_0 E^z}{\omega^{\parallel}_{el}}, \qquad j^z = \frac{n_0 e^2}{m\omega^{\parallel}_{el}}, \tag{6.233}$$

где

$$\omega^{\parallel}_{el} = \frac{2\pi\beta_e}{\hbar m n_0} \sum (\hbar q_z)^2 |U^{q\lambda}_{\nu'\nu}|^2 \{(N_{q\lambda} + 1 - f_\nu) \times \\ \times\ \delta(\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_\nu - \hbar\Omega_{q\lambda} + \hbar q^x V^0) + \\ + \frac{\pi\beta_e}{\hbar m n_0} \sum (\hbar q_z)^2 |U^{q}_{\nu'\nu}|^2\, N_i\, f_{\nu'}(1 - f_\nu)\delta(\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_\nu + \hbar q^x V^0). \tag{6.234}$$

Формулы (6.228) и (6.233) определяют связь продольного и поперечного диссипативных потоков с эффективной температурой электронов; последние следует вычислять из уравнения баланса энергии (6.229). В нулевом приближении по параметру γ_2 это уравнение принимает вид

$$en_0 E^z\, V^z + \left\langle \dot{H}_{e(l)} \right\rangle = 0. \tag{6.235}$$

В случае чисто поперечного статического электрического поля первое слагаемое в (6.235) равно нулю, и мы получаем уравнение баланса в форме $\left\langle \dot{H}_{e(l)} \right\rangle = 0$, где $\left\langle \dot{H}_{e(l)} \right\rangle$ дается формулой (6.221). Это уравнение точно совпадает с уравнением баланса энергии горячих электронов, лежащим в основе работ [57, 159]. Таким образом, в этих работах фактически рассмотрено нулевое приближение по параметру γ_2 решение связанной системы уравнений баланса импульса и энергии.

Согласно формуле (6.221) величина $\left\langle \dot{H}_{e(l)} \right\rangle$ может быть представлена в следующем виде:

$$\left\langle \dot{H}_{e(l)} \right\rangle = -P + j^y\, E^{\perp}, \tag{6.236}$$

где j^y – поперечный диссипативный ток (6.231), а P – энергия, теряемая горячими электронами в единицу времени за счет неупругих столкновений с решеткой:

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \sum \hbar\Omega_{q\lambda} |U^{q\lambda}_{\nu'\nu}|^2 \{(N_{q\lambda}(f - \nu' - f_\nu) f_{\nu'}(1 - f_\nu)\} \times \\ \times\ \delta(\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_\nu - \hbar\Omega_{q\lambda} + \hbar q^x V^0). \tag{6.237}$$

Таким образом, уравнение баланса энергии сводится к виду

$$P = j^y\, E^{\perp} + j^z\, E^z, \tag{6.238}$$

откуда, выражая диссипативные токи через частоты релаксации полного импульса, получаем

$$P = \frac{n_0 e^2 E^2}{m} \left(\frac{cos^2\vartheta}{\omega_{el}^{\|}} + \frac{\omega_{el}^{\perp}}{\omega_0^2} \right), \tag{6.239}$$

$E^z = E\cos\vartheta,\ \ E^{\perp} = E\sin\vartheta$. Это уравнение по форме совпадает с уравнением баланса энергии горячих электронов в классической области при $\gamma_2 << 1$ [62] и определяет эффективную температуру в нулевом приближении по γ_2. Уравнение (6.239) и формулы (6.237) для мощности фононного излучения и (6.230), (6.233) для нелинейных диссипативных токов решают задачу описания кинетики горячих электронов в квантующих магнитных полях. Рассмотрение различных конкретных ситуаций сводится к последовательному вычислению ряда интегралов в этих формулах. Примеры вычислений для различных комбинаций механизмов рассеяния импульса и энергии горячих электронов можно найти, например, в работах [57, 79, 80, 86, 96, 97, 98, 159].

Изложенная выше схема теоретического описания горячих электронов в квантующих магнитных полях полностью соответствует подходу, развитому для классической области магнитных полей. Все полученные результаты переходят в соответствующие формулы для классической области при $\gamma_2 << 1$, если наборы квантовых чисел (ν, ν') заменить на составляющие одноэлектронного импульса $(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$. Тем самым достигается единство структуры теории горячих электронов во всем интервале изменения напряженности магнитного поля. В нулевом приближении по параметру γ_2 развитая здесь теория дает те же результаты, что и уравнения баланса работ [57, 138, 139]. Однако уравнения (6.208) и (6.209) позволяют вычислять также и приближения высших порядков по γ_2. В случае переменных электрических полей общая схема теории и уравнения (6.208) и (6.209) остаются неизменными. При этом следует сохранить временную зависимость макроскопических параметров в выражении для неравновесного статистического оператора, а в операторах эволюции системы учесть явную зависимость гамильтониана $H(t)$ от времени.

Фононное увлечение

Известно, что появление макроскопического дрейфа фононов под действием направленного электронного потока существенно влияет на процессы переноса в твердых телах [35]. Фононное увлечение возникает в случаях, когда частота столкновений фононов с электронами превышает частоту столкновений фононов, связанную с процессами неэлектронной релаксации импульса (рассеяние на границах образца, на примесях и дефектах решетки, процессы переброса, ангармонизм [171]). Теоретическое изучение влияния неравновесности фононов на кинетические коэффициенты проводилось преимущественно методом кинетического уравнения (см. например, [47, 48, 49, 127]).

Рассмотрим влияние фононного увлечения на частоту электрон-фононных столкновений, определяющую электрическое сопротивление кристалла, пользуясь методом неравновесного статистического оператора.

Будем исходить из гамильтониана в форме

$$H = H_e + H_l + H_{el} + H_{lr} + H_r + H_{ef}, \tag{6.240}$$

где $H_{ef} = eEx\,\vartheta(t)$, $\quad (\vartheta = 1\,(t > 0),\ \vartheta = 0\,(t < 0)\,)$ – гамильтониан взаимодействия электронов с внешним электрическим полем; предполагается, что электрическое поле включается в момент времени $t = 0$; $H_{el} = H_{eph}$ – гамильтониан взаимодействия электронов с фононами, H_{lr} и H_r – соответственно, гамильтониан взаимодействия фононов с термостатом и гамильтониан термостата.

Уравнения движения для полного импульса электронов P_e, фононов P_p и термостата P_r имеют вид:

$$\frac{\partial}{\partial t}P_e = \dot{P}_{e(f)} + \dot{P}_{e(p)}, \qquad \frac{\partial}{\partial t}P_p = \dot{P}_{e(l)} + \dot{P}_{e(r)}, \qquad \frac{\partial}{\partial t}P_r = -\dot{P}_{p(r)}, \tag{6.241}$$

где $\dot{P}_{i(k)} = (i\hbar)^{-1}[P_i,\, H_{ik}]$. Нас интересует стационарное выражение для неравновесного статистического оператора, устанавливающееся после затухания переходных процессов, вызванных включением электрического поля. Тогда для больших положительных времен можно воспольпольззоваться интегралами уравнений движения (6.241) в форме

$$\tilde{P}_e = P_e - \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} \dot{P}_{e(p)}(t),$$

$$\tilde{P}_p = P_p + \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} \{\dot{P}_{e(p)}(t) - \dot{P}_{p(r)}(t)\},$$

$$\tilde{P}_r = P_r + \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} \dot{P}_{p(r)}(t). \qquad (6.242)$$

Неравновесный статистический оператор, построенный из инвариантов (6.242), имеет вид

$$\begin{aligned} \rho &= Q^{-1}\, exp\{-\beta(H - (\mu - mV_e^2/2)\, N - V_e\tilde{P}_e - V_p\tilde{P}_p\,)\}, \\ Q &= \mathrm{Sp}\; exp\{-\beta(H - (\mu - mV_e^2/2)\, N - V_e\tilde{P}_e - V_p\tilde{P}_p\,)\}, \end{aligned} \qquad (6.243)$$

где V_e и V_p – дрейфовые скорости электронов и фононов. В линейном приближении по V_e и V_p из (6.243) получаем

$$\begin{aligned} \rho = \{1 + V_e^j \int\limits_0^{\beta} d\tau\, P_e^j(i\hbar\tau) + V_p^j \int\limits_0^{\beta} d\tau\, P_p^j(i\hbar\tau) - \\ - (V_e^j - V_p^j) \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} \int\limits_0^{\beta} d\tau\, \dot{P}_{e(p)}^j(t + i\hbar\tau) - \\ - V_p^j \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} \int\limits_0^{\beta} d\tau\, \dot{P}_{p(r)}^j(t + i\hbar\tau)\}\rho_0. \end{aligned} \qquad (6.244)$$

Здесь ρ_0 – равновесная матрица плотности. В (6.244) учтено, что

$$\langle P_e \rangle_0 \; = \; \langle P_p \rangle_0 = \left\langle \dot{P}_{p(r)} \right\rangle_0 = 0.$$

Величины V_e и V_p можно связать со средними значениями импульсов электронной и фононной подсистем:

$$\langle P_e \rangle = V_e^j\, (P_e^i,\, P_e^j)_0, \quad \langle P_p \rangle = V_p^j\, (P_p^i,\, P_p^j)_0. \qquad (6.245)$$

Усредняя уравнения движения (6.241) по распределению (6.244), получаем

$$\left\langle \dot{P}_{e(f)} \right\rangle - (V_e^j - V_p^j) \lim_{\varepsilon\to 0} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, (\dot{P}^i_{e(p)},\, \dot{P}^j_{e(p)}(t)\,)_0 = 0,$$

$$\lim_{\varepsilon\to 0}(V_e^j - V_p^j) \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, (\dot{P}^i_{e(p)},\, \dot{P}^j_{e(p)}(t)\,)_0 -$$
$$- \lim_{\varepsilon\to 0} V_p^j \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, (\dot{P}^i_{p(r)},\, \dot{P}^j_{p(r)}(t)\,)_0 = 0. \quad (6.246)$$

Ограничимся рассмотрением изотропных сред. В этом случае

$$(P_e^i,\, P_e^j\,)_0 = \frac{1}{3}\delta_{ij}(P_e^k,\, P_e^k)_0, \quad (P_p^i,\, P_p^j\,)_0 = \frac{1}{3}\delta_{ij}(P_p^k,\, P_p^k)_0,$$

$$\lim_{\varepsilon\to 0} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, (\dot{P}^i_{e(p)},\, \dot{P}^j_{e(p)}(t)\,)_0 = \frac{1}{3}\delta_{ij} \lim_{\varepsilon\to 0} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, (\dot{P}^k_{e(p)},\, \dot{P}^k_{e(p)}(t)\,)_0,$$

$$\lim_{\varepsilon\to 0} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, (\dot{P}^i_{p(r)},\, \dot{P}^j_{p(r)}(t)\,)_0 = \frac{1}{3}\delta_{ij} \lim_{\varepsilon\to 0} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, (\dot{P}^k_{p(r)},\, \dot{P}^k_{p(r)}(t)\,)_0. \quad (6.247)$$

Выражение $\left\langle \dot{P}^i_{e(f)} \right\rangle$ представляет собой среднее по распределению (6.244) значение силы Лоренца:

$$\left\langle \dot{P}^i_{e(f)} \right\rangle = en_0\,(E^i + \frac{1}{c}\varepsilon_{ijk} V_e^j H^k\,). \quad (6.248)$$

Из уравнения (6.246) очевидно, что выражение

$$\tilde{\omega}_{ep} = \lim_{\varepsilon\to 0}(P_e^k,\, P_e^k)_0^{-1} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} \int\limits_{0}^{\beta} d\tau\, \left\langle\, \dot{P}^{k'}_{e(p)},\, \dot{P}^{k'}_{e(p)}(t + i\hbar\tau)\, \right\rangle_0 \quad (6.249)$$

представляет собой обратное время релаксации полного импульса электронов за счет их взаимодействия с равновесными фононами, а величины

$$\tilde{\omega}_{pr} = \lim_{\varepsilon\to 0}(P_p^k,\, P_p^k)_0^{-1} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} \int\limits_{0}^{\beta} d\tau\, \left\langle\, \dot{P}_{p(r)}^{k'},\, \dot{P}_{p(r)}^{k'}(t+i\hbar\tau)\, \right\rangle_0, \qquad (6.250)$$

$$\tilde{\omega}_{pe} = \lim_{\varepsilon\to 0}(P_p^k,\, P_p^k)_0^{-1} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} \int\limits_{0}^{\beta} d\tau\, \left\langle\, \dot{P}_{e(p)}^{k'},\, \dot{P}_{e(p)}^{k'}(t+i\hbar\tau)\, \right\rangle_0 \qquad (6.251)$$

суть обратные времена релаксации полного импульса фононов, обусловленные процессами неэлектронной релаксации и взаимодействия с электронами соответственно [2]. Отметим, что частоты релаксации импульса электронов на равновесных фононах и фононов на электронах связаны соотношением

$$\tilde{\omega}_{ep}\,(P_e^k,\, P_e^k)_0 = \tilde{\omega}_{pe}(P_e^k,\, P_e^k)_0. \qquad (6.252)$$

При наличии фононного дрейфа второе из уравнений (6.246) дает следующую связь дрейфовых скоростей электронов и фононов:

$$V_e^j\tilde{\omega}_{ep}\,(P_e^k,\, P_e^k)_0 = V_p^j\,(\tilde{\omega}_{pe}+\tilde{\omega}_{pr})\,(P_p^k,\, P_p^k)_0. \qquad (6.253)$$

а уравнение баланса электронного импульса принимает вид

$$en_0\,(E^i + \frac{1}{c}\varepsilon_{ijk}V_e^jH^k\,) = V_e^j\,\frac{\tilde{\omega}_{pr}\,\tilde{\omega}_{ep}}{\tilde{\omega}_{pr}+\tilde{\omega}_{pe}}\,\frac{1}{3}(P_e^k,\, P_e^k)_0. \qquad (6.254)$$

Таким образом, увлечение приводит к изменению частоты электрон-фононных столкновений. Величина

$$\tilde{\omega}'_{ep} = \frac{\tilde{\omega}_{pr}\,\tilde{\omega}_{ep}}{\tilde{\omega}_{pr}+\tilde{\omega}_{pe}} \qquad (6.255)$$

представляет собой обратное время релаксации электронного импульса на неравновесных фононах. В случае, когда приобретенный фононами от электронного потока импульс быстро теряется в процессах неэлектронной релаксации, т.е. при $\tilde{\omega}_{pr} > \tilde{\omega}_{pe}$, фононная подсистема практически остается в равновесии, и обратное время релаксации определяется выражением (6.249). Если же утечка фононного импульса происходит медленнее, чем скорость поступления импульса в электрон-фононных

[2] Формула типа (6.249) приводится в работе Кубо [174] и отличается от (6.249) конечным пределом τ_c интегрирования по t.

столкновениях, т.е. при $\tilde{\omega}_{pr} < \tilde{\omega}_{pe}$, время свободного пробега электрона и электрическое сопротивление кристалла зависят только от механизмов неэлектронной релаксации фононов:

$$\tilde{\omega}'_{ep} \simeq \tilde{\omega}_{pr} \frac{\tilde{\omega}_{ep}}{\tilde{\omega}_{pe}} = \tilde{\omega}_{pr} \frac{(P_p^k,\, P_p^k)_0}{(P_p^{k'},\, P_p^{k'})_0} =$$
$$= \lim_{\varepsilon \to 0} (P_e^k,\, P_e^k)_0^{-1} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} \int\limits_{0}^{\beta} d\tau\, \left\langle \dot{P}_{p(r)}^{k'},\, \dot{P}_{p(r)}^{k'}(t + i\hbar\tau) \right\rangle_0 . \quad (6.256)$$

Таким образом, критерий увлечения заключается в требовании $\tilde{\omega}_{pe} > \tilde{\omega}_{pr}$.

Рассмотрим корреляционные функции, фигурирующие в выражениях $\tilde{\omega}_{pe}$ и $\tilde{\omega}_{pr}$. В представлении вторичного квантования

$$P_e^i = \sum_\nu P_\nu^i\, a_\nu^+\, a_\nu, \quad P_p^j = \sum_{q\lambda} \hbar q^j\, b_{q\lambda}^+\, b_{q\lambda}, \qquad (6.257)$$

а оператор электрон-фононного взаимодействия дается формулой [35]

$$H_{ep} = \sum_{\nu'\nu q\lambda} \{ U_{ep}^{q\lambda}(\nu'|\nu) b_{q\lambda} + U_{ep}^{-q\lambda}(\nu'|\nu)\, b_{q\lambda}^+ \} a_{\nu'}^+ a_\nu .$$

Проводя несложные вычисления в борновском приближении по рассеянию, имеем

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} \int\limits_{0}^{\beta} d\tau \left\langle \dot{P}_{e(p)}^k,\, \dot{P}_{e(p)}^k(t + i\hbar\tau) \right\rangle_0 =$$
$$= \frac{\beta}{2} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{\varepsilon = t} \left\langle \dot{P}_{e(p)}^k,\, \dot{P}_{e(p)}^k(t) \right\rangle_0 =$$
$$= \frac{2\pi\beta}{\hbar} \sum_{\nu'\nu q\lambda} (\hbar q)^2 |U^{q\lambda}(\nu'|\nu)|^2\, N_{q\lambda}\, f_\nu\, (1 - f_{\nu'}) \delta(\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_\nu - \hbar\Omega_{q\lambda}). \quad (6.258)$$

Для вычисления коррелятора в формуле (6.250) для $\tilde{\omega}_{pr}$ нужно выбрать конкретный механизм неэлектронной релаксации фононного импульса. Будем считать, что взаимодействие $H_{lr} = H_{pr}$ представляет собой ангармонический процесс распада фонона с импульсом q' и поляризацией λ на два других фонона с волновыми векторами q и $Q = q' - q$ и поляризациями λ' и λ'' и обратный процесс. Примем для определенности, что распадающийся (рождающийся) фонон относится к оптической ветви колебательного спектра решетки, а рождающаяся пара – к акустической ветви. Тогда

$$H_{pr} = \sum_{qq'\lambda\lambda'\lambda''} \{(\Phi^{qq'Q}_{\lambda\lambda'\lambda''}) b_{q'\lambda}\, C^{+}_{q\lambda'} C^{+}_{Q\lambda''} + (\Phi^{qq',Q}_{\lambda\lambda'\lambda''})^{*} b^{+}_{q'\lambda}\, C_{q\lambda'} C_{Q,\lambda''}\}, \quad (6.259)$$

где бозе-операторы $b^{+}_{q'\lambda}$, $b_{q'\lambda}$, $C^{+}_{q\lambda}$, $C_{q\lambda}$ относятся к оптическим и акустическим фононам, соответственно; $\Phi^{\cdots}_{\cdots}$ – матричный элемент трехфононного взаимодействия. Используя (6.259), получаем

$$\dot{P}^{i}_{p(r)}(t) = -(i\hbar)^{-1} \sum_{qq'\lambda\lambda'\lambda''} \hbar q'^{i} \{(\Phi^{qq'Q}_{\lambda\lambda'\lambda''}) b_{q'\lambda}\, C^{+}_{q\lambda'} C^{+}_{Q\lambda''}\, e^{it(\omega_{q\,\lambda'} + \omega_{Q\lambda''} - \Omega_{q'\lambda})} -$$

$$- (\Phi^{qq'Q}_{\lambda\lambda'\lambda''})^{*} b^{+}_{q'\lambda}\, C_{q\lambda'} C_{Q\lambda''}\, \}\, e^{-it(\omega_{q\,\lambda} + \omega_{Q\lambda''} - \Omega_{q'\lambda})}, \quad (6.260)$$

где $\Omega_{q'\lambda}$ – частота оптического фонона, а $\omega_{q\lambda'}$ и $\omega_{Q\lambda''}$ – частоты акустических фононов. Подставляя теперь (6.260) в корреляционные функции формулы (6.250), находим

$$\lim_{\varepsilon\to 0} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t} \int\limits_{0}^{\beta} d\tau \left\langle \dot{P}^{k}_{e(p)},\, \dot{P}^{k}_{e(p)}(t + i\hbar\tau) \right\rangle_{0} =$$

$$= \frac{\beta}{2} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{\varepsilon t} \left\langle \dot{P}^{k}_{e(p)},\, \dot{P}^{k}_{e(p)}(t) \right\rangle_{0} =$$

$$= \frac{2\pi\beta}{\hbar} \sum_{q'q\lambda\lambda'\lambda''} (\hbar q)^{2} |\Phi^{q'qQ}_{\lambda\lambda'\lambda''}|^{2} \left[(N_{q'\lambda} + 1)\, N_{q\lambda'}\, N_{Q\lambda''} + \right.$$

$$\left. + N_{q'\lambda}\, (N_{Q\lambda'} + 1)\, (N_{Q\lambda''} + 1) \right] \delta(\hbar\omega_{q\,\lambda'} + \hbar\omega_{Q\lambda''} - \hbar\Omega_{q'\lambda}). \quad (6.261)$$

Формулы (6.258) и (6.261) определяют частоты релаксации электронного импульса на фононах и фононного импульса в процессах трехфононных столкновений и могут быть использованы для получения явных выражений для электропроводности при наличии фононного дрейфа и критериев увлечения.

Интересно сопоставить результаты с выражениями, полученными из кинетического уравнения [59, 171]. Если в кинетическом уравнении аппроксимировать неравновесные функции распределения электронов и фононов соответственно функциям Ферми и Планка, сдвинутыми в пространстве импульсов на величину, равную среднему дрейфовому импульсу электронов и фононов, определяемому из уравнений баланса импульса системы, то в результате получаются уравнения, совпадающие с уравнениями (6.253) и (6.254) [59]. Изложенная в настоящем параграфе теория увлечения дает, таким образом, известное обоснование полученных таким путем результатов.

В некоторых случаях удается получить приближенные решения для неравновесной добавки к функции распределения фононов [30]. Тогда вместо формулы (6.253) возникает соотношение, связывающее антисимметричные по импульсу части функций распределения электронов и фононов. Таким образом можно учесть дисперсию дрейфовой скорости фононов, что в излагаемой теории не принималось во внимание.

Вычисление мощности, поглощенной подсистемой, в теории реакции макроскопической системы на внешнее возмущение

Во многих задачах неравновесной статистической механики рассматривается взаимодействие с внешними полями макроскопической системы, состоящей из нескольких подсистем. В таких случаях устанавливается неравновесное состояние системы, которое зависит от величины энергии внешнего поля, поглощаемой подсистемами в единицу времени, скорости обмена энергией при взаимодействии подсистем между собой и скорости утечки энергии от неравновесных подсистем к равновесным (термостату). Типичными примерами такой ситуации являются процессы поглощения электромагнитных волн или ультразвука в твердых телах. Насыщение парамагнитного резонанса на электронах проводимости электронного проводника приводит к разогреву подсистемы электронных спинов; полученная ими избыточная энергия вызывает отклонение от равновесия подсистемы ядерных спинов (эффект Оверхаузера [1]), кинетических степеней свободы электронов [155], длинноволновых фононов [6]. Разогрев кинетических степеней свободы электронов сильным электрическим полем приводит к отклонению от их равновесия со спиновыми степенями свободы и вызывает поляризацию ядерных спинов [141]. Неравновесные состояния такого типа можно описать с помощью уравнений баланса энергии подсистем [75].

Рассмотрим систему с гамильтонианом

$$H = \sum_j H_j + \sum_{i<j} U_{ij}, \tag{6.262}$$

где H_j – гамильтониан j-й подсистемы, а U_{ij} – взаимодействие между подсистемами i и j. Во внешнем поле гамильтониан системы имеет вид

$$H(t) = H + V(t), \qquad V(t) = \sum_j V_j(t), \tag{6.263}$$

где $V_j(t)$ и $V(t)$ – энергии взаимодействия j-й подсистемы и системы в целом с внешним полем. Будем считать, что взаимодействие $V(t)$ не имеет диагональных матричных элементов в H-представлении и коммутирует с оператором числа частиц N. Среднее значение энергии подсистемы во внешнем поле в момент времени t определим как

$$h_j(t) = \langle H_j(t) \rangle^t = Sp\, H_j(t)\, \rho(t),$$

где

$$H_j(t) = H_j + V_j(t), \tag{6.264}$$

а $\rho(t)$ – неравновесный статистический оператор системы.

Пусть в системе в отсутствие внешнего поля реализуется равновесное распределение Гиббса $\rho = \rho_0$. Мы будем рассматривать слабонелинейный режим поглощения, когда неравновесные поправки к средним энергиям подсистем квадратичны по амплитуде поля. В этом случае уравнения баланса энергии подсистем имеют вид

$$\frac{\partial}{\partial t} h_j(t) = Q_j(t) + \sum_{j'} R_{jj'}(t) + R_{j0}(t), \tag{6.265}$$

где $Q_j(t)$ – мгновенная мощность внешнего поля, поглощенная j-й подсистемой, а $R_{jj'}$ и R_{j0} – скорости релаксации энергии j-й подсистемы при взаимодействии с подсистемой j' и термостатом соответственно. Очевидно, что

$$Q(t) = \sum_j Q_j(t), \quad R(t) = \sum_j R_{j0}(t), \quad \sum_{jj'} R_{jj'}(t) \equiv 0, \tag{6.266}$$

где $Q(t)$ – полная мощность, поглощенная системой, а $R(t)$ – полная энергия, утекающая в единицу времени при взаимодействии с термостатом.

Определим средние значения поглощенных мощностей как

$$Q = \bar{Q}(t), \quad Q_j = \bar{Q}_j(t),$$
$$\bar{f}(t) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int\limits_{-T/2}^{+T/2} f(t)\, dt. \tag{6.267}$$

Выражения для полных поглощенных мощностей известны в теории реакции на механическое возмущение [37]; для их вычисления достаточно знать разложение неравновесного статистического оператора по амплитуде поля с точностью до членов первого порядка. Парциальные мощности, будет показано ниже, выражаются через члены первого и второго порядков в разложении неравновесного статистического оператора по амплитуде поля.

Разложение неравновесного статистического оператора по амплитуде внешнего поля удобно искать с помощью интегрального уравнения [61]:

$$\rho(t) = \rho^0(t) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L}\, iL_V(t+t_1)\rho(t+t_1),$$
$$\rho^0(t) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L}\, \rho_q(t+t_1). \tag{6.268}$$

Здесь iL, $iL(t) = iL + iL_V(t)$ – операторы Лиувилля, соответствующие гамильтонианам H, $H(t)$.

Явное выражение для квазиравновесного распределения $\rho_q(t)$ зависит от того, какие макропеременные используются при описании неравновесного состояния подсистем. Если, например, мы составляем уравнения для средних энергий (или эффективных температур) подсистем, то

$$S(t) = \Phi(t) + \sum_j \beta_j(t)\, H_j(t), \qquad \Phi(t) = \ln \mathrm{Sp}\, \exp\{-\sum_j \beta_j(t) H_j(t)\},$$

где $\beta_j(t)$ – обратная эффективная температура j-й подсистемы. Поскольку отклонения этих параметров $\delta\beta_j(t) = \beta_j(t) - \beta$ должны быть квадратичны по амплитуде поля, то в слабонелинейном режиме с точностью до членов второго порядка имеем

$$S(t) = S_0(t) + \sum_j \delta\beta_j(t)\,\Delta H_j(t), \qquad \Delta H_j = H_j - \mathrm{Sp}(H_j\,\rho_0),$$
$$S_0(t) = \Phi_0(t) + \beta(H(t) - \mu N),$$
$$\Phi_0(t) = \ln \mathrm{Sp}\; exp\{-\beta(H(t) - \mu N)\}, \tag{6.269}$$

μ – химический потенциал.

Таким образом,

$$\rho_q(t) = \rho_0(t) + \Delta\rho_q(t),$$
$$\rho_0(t) = e^{-S_0(t)} = \exp\{-\Phi_0(t) - \beta(H(t) - \mu N)\},$$
$$\Delta\rho_q(t) = -\int_0^1 d\tau\, e^{-h\beta\tau L} \sum_j \Delta H_j \delta\beta_j(t)\rho_0. \tag{6.270}$$

Если, однако, определить гамильтониан подсистемы как H_j, то оператор энтропии будет иметь вид

$$S(t) = S_0 + \sum_j \delta\beta_j(t)\,\Delta H_j,$$
$$S_0 = \Phi_0 + \beta\,(H - \mu N), \tag{6.271}$$

так что

$$\rho_q(t) = \rho_0 + \Delta\rho_q(t). \tag{6.272}$$

В первом случае (6.269), система релаксирует к локально-равновесному состоянию во внешнем поле $V(t)$, во втором (6.270) – к термодинамически равновесному состоянию. Оба типа граничных условий встречаются в теории отклика на внешние поля различной физической природы. Например, для нахождения реакции на внешнее переменное магнитное поле нужно пользоваться выражениями (6.269), (6.270), так как в пределе, когда частота поля стремится к нулю, возникает распределение Гиббса с гамильтонианом $H + V$. В случае реакции на внешнее статическое электрическое поле для пространственно однородной системы электростатический потенциал компенсируется неоднородной добавкой к химическому потенциалу системы, так что квазиравновесное распределение будет относиться к типу (6.270).

Рассмотрим случай релаксации к равновесному распределению. Заменяя в уравнении (6.268) $\rho_q(t)$ на $\rho_0 + \Delta\rho_q(t)$, имеем

$$\rho_q(t) = \rho_0 + \delta\rho_1(t) + \delta\rho_2(t) + \Delta\rho_2(t) + \ldots, \tag{6.273}$$

где $\delta\rho_1(t)$ – поправка первого порядка по $V(t)$ к неравновесному статистическому оператору, а $\delta\rho_2(t)$ – поправка второго порядка по явно входящему взаимодействию $V(t)$. $\Delta\rho_2(t)$ есть поправка второго порядка, зависящая от поля через макропараметры (например, через отклонения от равновесия обратных температур подсистем $\delta\beta_i(t)$):

$$\begin{aligned}
\delta\rho_1(t) &= -\beta \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \int\limits_{0}^{1} d\tau\, e^{i(t_1 + ih\beta\tau)L} \dot{V}(t+t_1)\rho_0, \\
\delta\rho_2(t) &= -\beta \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \int\limits_{0}^{1} d\tau \int\limits_{-\infty}^{0} dt_2 e^{\varepsilon t_2} e^{it_2 L} \frac{1}{i\hbar}[V(t+t_1), e^{i(t_1+ih\beta\tau)L} \times \\
&\qquad \times\, \dot{V}(t+t_1+t_2)\rho_0], \\
\Delta\rho_2(t) &= \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L}\, \Delta\rho_q(t+t_1).
\end{aligned} \tag{6.274}$$

Теперь для j-й подсистемы во втором порядке по внешнему полю находим

$$\begin{aligned}
Q_j(t) &= \frac{1}{i\hbar}\mathrm{Sp}\,[V_j(t),\, V(t)\,]\rho_0 + \mathrm{Sp}\left(\frac{\partial V_j(t)}{\partial t} + \dot{V}_j(t) + \frac{1}{i\hbar}\mathrm{Sp}\,[H_j,\, V(t)\,]\right) \times \\
&\qquad \times\, \delta\rho_1(t) + \mathrm{Sp}\ \dot{H}_j \delta\rho_2(t), \\
R_j(t) &= \mathrm{Sp}\ \dot{H}_j \Delta\rho_2(t).
\end{aligned} \tag{6.275}$$

Усредняя каждое слагаемое формулы (6.274) для $Q_j(t)$ по времени, после несложных вычислений получаем следующее выражение для средней мощности Q_j, поглощенной j-й подсистемой:

$$Q_j(t) = \beta \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\varepsilon t_1} \overline{\left(\Lambda_j \frac{\partial V(t)}{\partial t},\, e^{it_1 L} \frac{\partial V(t+t_1)}{\partial t}\right)}. \tag{6.276}$$

Здесь Λ_j – оператор, действующий согласно правилу

$$\Lambda_j\,A=\int\limits_0^\infty dt\,e^{-\varepsilon t_1}e^{itL}\frac{1}{i\hbar}[H_j^0,\,A],\qquad H_j^0=\varepsilon\int\limits_{-\infty}^0 dt\,e^{-\varepsilon t}\,e^{itL}\,H_j,\tag{6.277}$$

где H_j^0 – инвариантная часть оператора H_j по отношению к гамильтониану H.

Вычисление поглощенной парциальной мощности Q_j при релаксации к локально-равновесному распределению также приводит к выражению (6.276). Таким образом, в слабонелинейном режиме общие выражения для поглощенных мощностей оказываются одинаковыми для обоих типов граничных условий и выражаются через равновесные корреляционные функции от операторов взаимодействия системы с полем. Операторы Λ_j, входящие в выражения для парциальных мощностей, выделяют эффективную часть этого взаимодействия, относящуюся к j-й подсистеме. В случае, если подсистемы не взаимодействуют, имеем, очевидно, $H_j^0=H_j,\quad \Lambda_j=1+O(\epsilon)$, и каждая из парциальных мощностей Q имеет вид (6.275) (при $\Lambda_j=1$), где величины $H, V(t)$ следует заменить на $H_j, V_j(t)$.

Если гамильтониан взаимодействия системы с полем можно разложить в ряд Фурье по времени, то средние по времени в выражениях для поглощенных мощностей можно вычислить в общем виде. Пусть

$$V(t)=-\sum_\alpha A^\alpha\,F^\alpha(t),\quad F^\alpha(t)=\sum_\omega F^\alpha(\omega)\,e^{-i\omega t},$$

где $F(t)$ – c-числовая амплитуда поля. Тогда

$$\overline{F^\alpha(t)F^\gamma(t+t_1)}=\sum_\omega F^\gamma(\omega)F^\alpha(-\omega)\,e^{-i\omega t_1},$$

так что

$$Q_j=\beta\sum_{\alpha\gamma\omega}\int\limits_{-\infty}^0 dt\,e^{t(\varepsilon-i\omega)}\left(\Lambda_j\dot A^\alpha,\,\dot A^\gamma(t)\right)F^\gamma(\omega)F^\alpha(-\omega),$$

$$A^\gamma(t)=e^{itL}A^\gamma,\quad \dot A^\gamma=iLA^\gamma.\tag{6.278}$$

Заметим, что полные поглощенные мощности определяются выражением (6.276), если Λ_j заменить на единицу.

В качестве простого примера рассмотрим поглощение ультразвука электронами проводимости проводящего кристалла в постоянном магнитном поле. В отсутствие звуковой волны гамильтониан системы имеет вид

$$H = H_k + H_s + H_l + H_{el},$$

$$H_k = \sum_j \frac{1}{2m} P_j^2, \quad H_s = -h\omega_s \sum_j S_j^z,$$

где H_k и H_s – операторы кинетической и зеемановской энергии электронов; P_j^α и S_j^z – операторы кинетического импульса и спина j-го электрона; m – электронная масса, а ω_s – зеемановская частота; H_l и H_{el} – гамильтонианы решетки и взаимодействия электронов с решеткой.

Взаимодействие электронов со звуком описывается гамильтонианом [54]:

$$V(t) = \sum_{inq} \Phi_{-i}^{-n}(\mathbf{q})\, u^i(\mathbf{q})\, e^{i\omega t}\, T^n(\mathbf{q}) \equiv \sum_{nq} \Lambda^{-n}(\mathbf{q})\, T^n(\mathbf{q})\, e^{i\omega t}, \quad (6.279)$$

где $\Phi_i^n(\mathbf{q})$ – интенсивность взаимодействия, $\mathbf{u}(\mathbf{q})$ – амплитуда звуковой волны с волновым вектором $\mathbf{q}$, а $T^n(\mathbf{q})$ – операторы, зависящие от электронных динамических переменных, например

$$T^n(\mathbf{q}) = \sum_j \{S_j^\mu P_j^\alpha P^\delta \ldots,\, e^{iqx_j}\},$$

скобки $\{\ldots,\ldots\}$ означают симметризованное произведение.

Полная мощность, поглощенная системой, равна

$$Q = \beta \sum_{qnn'} \omega^2\, \Lambda^{-n}(\mathbf{q})\, \Lambda^{n'}(-\mathbf{q}) \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\varepsilon - i\omega)} \Big(T^n(\mathbf{q}),\, T^{-n'}(-\mathbf{q}, t)\Big). \quad (6.280)$$

Как найти мощности, поглощенные подсистемами кинетических и спиновых степеней свободы электронов в отдельности? Для этого надо построить операторы Λ_k и Λ_s, где

$$\Lambda_{k,s} = \int\limits_0^\infty dt\, e^{t(-\varepsilon + iL)} \frac{1}{i\hbar} [H_{k,s}^0,\, \ldots]. \quad (6.281)$$

Тогда

$$Q_{k,s} = \beta \sum_{qnn'} \omega^2 \, \Lambda^{-n}(\mathbf{q}) \, \Lambda^{n'}(-\mathbf{q}) \int\limits_{-\infty}^{0} dt \, e^{t(\varepsilon - i\omega)} \left(\Lambda_{k,s} \, T^n(\mathbf{q}), \, T^{-n'}(-\mathbf{q}, t) \right). \tag{6.282}$$

Выражения такого типа использовались для построения уравнений баланса подсистем кинетических и спиновых степеней свободы электронов при насыщении комбинированного [77] и акустического спинового резонанса [54].

Резонансное изменение подвижности горячих электронов в высокочастотном магнитном поле

Существует широкий класс физических задач, в которых внешнее воздействие каким-либо образом создает неравновесное состояние системы, детектируемое впоследствии каким-либо способом. Например, в хорошо известном эффекте Оверхаузера [197] нарушение равновесия между кинетической и спиновой подсистемами электронов достигается насыщением электронного парамагнитного резонанса в переменном магнитном поле, а в эффекте [147] – разогревом кинетических степеней свободы электронов при наложении сильного электрического поля. Теоретические схемы описания данных явлений должны отражать реальные процессы кинетики установления неравновесного состояния кристалла и содержать алгоритмы вычисления отклика неравновесной системы на внешнее измерительное поле. Весьма приспособленной для этих целей является, как нам представляется, методика, основанная на применении метода неравновесного статистического оператора в любом из его вариантов, которая позволяет сравнительно просто строить уравнения переноса для различных систем. Возникающие при этом кинетические коэффициенты выражаются через корреляционные функции или функции Грина. Кроме того, метод неравновесного статистического оператора позволяет также развить схемы описания кинетики систем, весьма далеких от состояния термодинамического равновесия.

Кратко рассмотрим эффект резонансного изменения подвижности электронов в полупроводниках при насыщении парамагнитного резонанса. Явление резонансного увеличения подвижности горячих электронов, находящихся в высокочастотном магнитном поле, частота которого близка к частоте спинового резонанса, было обнаружено при исследовaниии парамагнитного резонанса электронов проводимости в InSb [155, 205]. Суть данного эффекта состоит в следующем. Известно, что когда частота внешнего магнитного поля совпадает с собственной частотой электронных спинов, происходит резкое увеличение поглощения энергии высокочастотного поля. Средняя энергия спиновой подсистемы (или спиновая температура T_s) при этом возрастает и становится больше средней кинетической энергии электронов. Релаксируя, электронные спины передают часть поглощенной энергии кинетическим степеням свободы. Это приводит к увеличению подвижности электронов проводимости, если она возрастает с повышением средней кинетической энергии электронов. Очевидно, что добавка к электропроводности будет отлична от нуля только в узком частотном интервале порядка ширины линии парамагнитного резонанса. Аналогичные добавки должны возникать и к другим кинетическим коэффициентам (термоэдс, теплопроводность и т.д.). На основе этой идеи в работе [36] методом кинетического уравнения было проведено рассмотрение эффекта в предположении, что взаимодействующие с электронами проводимости фононы находятся в состоянии термодинамического равновесия. Оказалось, что в этом случае относительное изменение подвижности при насыщении парамагнитного резонанса пропорционально малому отношению вероятности рассеяния электрона с изменением ориентации спина к вероятности рассеяния с сохранением ориентации спина. Если кинетическая температура электронов T_k отклоняется от своего равновесного значения T на малую величину δT_k, то все кинетические коэффициенты $L(T_k)$, зависящие от T_k, получат относительное приращение:

$$\frac{\delta L}{L} = \{\frac{\partial}{\partial T_k} \ln L\}_{T_k=T}\, \delta T_k.$$

Задача, таким образом, состоит в нахождении связи между кинетической температурой электронов (или средней энергией их хаотического движения) и энергией, поглощенной электронными спинами при насыщении парамагнитного резонанса.

Рассмотрим эффект резонансного изменения подвижности электронов проводимости при насыщении парамагнитного резонанса методом неравновесного статистического оператора [2]. Ограничимся случаем неквантующих магнитных полей и пространственно-однородным режимом парамагнитного резонанса, который реализуется в образцах с линейными размерами, меньшими глубины скин-слоя. Запишем гамильтониан системы в виде

$$
\begin{gathered}
H = H_e + H_{ef} + H_{el} + H_l; \\
H_e = H_k + H_s, \qquad H_s = -\hbar\omega_s\, S^z, \quad \omega_s = \frac{geH}{2m_0c}; \\
H_{ef} = -\frac{\hbar\omega_{1s}}{2}\{S^+\, e^{i\omega t} + S^-\, e^{-i\omega t}\}, \quad \omega_{1s} = \omega_s\frac{h}{H}.
\end{gathered} \tag{6.283}
$$

Здесь ω_s – зеемановская частота электронов, соответствующая амплитуде переменного магнитного поля h; H_l – гамильтониан решетки. H_{el} включает в себя взаимодействие электронов с фононами и немагнитными примесями. Для построения неравновесного статистического оператора в качестве базисных операторов выберем гамильтонианы отдельных подсистем. Неравновесное состояние электронных спинов будем описывать средними значениями зеемановской энергии. Для моментов времени, больших характерных времен установления внутреннего равновесия подсистем, запишем оператор энтропии системы в виде

$$
S(t,0) = \Phi(t) + \beta_k(t)(H_k - \mu(t)N) + \beta_s(t)H_s + \beta(H_l + H_{el}). \tag{6.284}
$$

Здесь β_k, β_s – значения обратных эффективных температур подсистем k, s; β – обратная равновесная температура решетки (в энергетических единицах); $\mu(t)$ – неравновесный химический потенциал электронов. Операторы энергии подсистем удовлетворяют уравнениям движения

$$
\begin{gathered}
\dot{H}_k - \mu\dot{N} = \dot{H}_{k(l)}, \qquad \dot{H}_s = \dot{H}_{s(f)} + \dot{H}_{s(l)}, \\
\dot{H}_l + \dot{H}_{el} = -\dot{H}_{e(l)} = -\dot{H}_{k(l)} - \dot{H}_{s(l)},
\end{gathered} \tag{6.285}
$$

где, как обычно,

$$
\dot{H}_{i(l)} = \frac{1}{i\hbar}[H_i,\, H_{el}], \quad (i = e, k, s); \qquad \dot{H}_{s(f)} = \frac{1}{i\hbar}[H_s,\, H_{ef}]. \tag{6.286}
$$

В линейном приближении по взаимодействию электронов с внешним полем, которое мы будем полагать малым, для оператора производства энтропии имеем

$$
\dot{S}(t,0) = -\beta_s\frac{i\hbar\omega_s\omega_{1s}}{2}\{S^+e^{i\omega t} - S^-e^{-i\omega t}\} + (\beta_k - \beta)\dot{H}_{k(l)} + (\beta_s - \beta)\dot{H}_{s(l)}. \tag{6.287}
$$

Набор связанных макроскопических уравнений баланса энергии подсистем найдем, усредняя операторные уравнения движения (6.285), по неравновесному статистическому оператору $\rho(t)$:

$$\rho(t,0) = \{1 + \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int\limits_{0}^{1} d\tau \rho_q^{\tau}(t,0)\, \dot{S}(t+t_1,t_1)\, \rho_q^{-\tau}(t,0) + \ldots\}\rho_q(t,0),$$
$$\rho_q(t,0) = e^{-S(t,0)}. \qquad (6.288)$$

Имеем

$$\begin{aligned} \partial_t \langle H_k - \mu N\rangle &= (\beta_k - \beta)\, L_{kk(l)} + (\beta_s - \beta)\, L_{ks(l)}, \\ \partial_t \langle H_s\rangle &= \beta_s L_f + (\beta_k - \beta)\, L_{sk(l)} + (\beta_s - \beta)\, L_{ss(l)}, \\ \partial_t \langle H_l + H_{el}\rangle &= -(\beta_k - \beta)\, L_{ek(l)} + (\beta_s - \beta)\, L_{es(l)}, \end{aligned} \qquad (6.289)$$

где $\langle \ldots \rangle = \mathrm{Sp}(\ldots \rho)$, и

$$L_{ij(l)} = \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}\, (\dot{H}_{i(l)},\, \dot{H}_{j(l)}(t)\,). \qquad (6.290)$$

Скобки (A, B), как обычно, обозначают корреляционные функции. Согласно определению (6.290)

$$\begin{aligned} L_{ee(l)} &= L_{kk(l)} + L_{ss(l)} + L_{ks(l)} + L_{sk(l)}, \\ L_{ek(l)} &= L_{kk(l)} + L_{sk(l)}, \qquad L_{se(l)} = L_{ss(l)} + L_{sk(l)} \end{aligned} \qquad (6.291)$$

и т.д. $\beta_s L_f$ – мощность, поглощенная спиновой подсистемой электронов проводимости,

$$\beta_s L_f = \beta_s \frac{(\hbar\omega_s\omega_{1s})^2}{4}\{G_{\pm}(\omega) + G_{\mp}(-\omega)\},$$
$$G_{\pm_{\mp}} = \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{(\varepsilon \mp \omega)t_1}\, (S^{\pm},\, S^{\mp}(t_1)). \qquad (6.292)$$

Система уравнений (6.289) дает возможность вычислить отклонение эффективной температуры кинетических и спиновых степеней свободы электронов от равновесного значения при насыщении парамагнитного резонанса. Заметим, что такого рода система уравнений неоднократно использовалась для построения нелинейной теории комбинированного резонанса в полупроводниках и полуметаллах [76, 77]. Левые части уравнений (6.289) с учетом тождества

$$\partial_t \langle N\rangle^t = -(N,\, H_k - \mu N)\dot{\beta}_k - (N,\, H_s)\dot{\beta}_s + (N,\, N)\beta\dot{\mu} = 0 \qquad (6.293)$$

записываются в следующем виде:

$$\begin{aligned} \partial_t \langle H_k \rangle^t &= -C_{kk}\dot{\beta}_k - C_{ks}\dot{\beta}_s, \\ \partial_t \langle H_s \rangle^t &= -C_{ss}\dot{\beta}_s - C_{sk}\dot{\beta}_k, \\ \partial_t \langle H_l + H_{el} \rangle^t &= C_{ll}\dot{\beta}_l, \end{aligned} \tag{6.294}$$

где

$$\begin{aligned} C_{kk} &= (H_k - \mu N,\, H_k - \mu N) - \frac{(H_k - \mu N,\, N)\,(N,\, H_k - \mu N)}{(N,\, N)}, \\ C_{ss} &= (H_s,\, H_s) - \frac{(H_s,\, N)\,(N,\, H_s)}{(N,\, N)}, \\ C_{ks} &= C_{sk} = (H_k - \mu N,\, H_s) - \frac{(H_k - \mu N,\, N)\,(N,\, H_s)}{(N,\, N)}, \\ C_{ll} &= (H_l,\, H_l). \end{aligned} \tag{6.295}$$

Эти коэффициенты связывают вариации термодинамических сил с вариациями термодинамических координат и нужны для построения соответствующих времен релаксации. Будем считать отклонение системы от равновесия малым и ограничимся линейным приближением по $\delta\beta_i$ в уравнениях баланса (6.294). При этом в корреляционных функциях $L_{ij(l)}$ следует $\rho_q(t)$ заменить на сооответствующее равновесное распределение ρ_0. Величину L_f после ряда преобразований запишем в виде

$$\beta_s L_f = -\langle H_s \rangle \, \frac{\omega_{1s}^2 \nu_s}{(\omega - \omega_s')^2 + \nu_s^2}, \tag{6.296}$$

где ν_s – частота релаксации компонент спина электронов проводимости [3].

Оценим возрастание эффективной температуры при насыщении парамагнитного резонанса на свободных электронах в металлах. Рассмотрим простейшую ситуацию, когда релаксация кинетической и спиновой энергий носителей тока определяется рассеянием на акустических фононах и подсистема рассеивателей не отклоняется от термодинамического равновесия. Решение системы уравнеий (6.289) при этом дает

$$\frac{\delta\beta_k}{\delta\beta_s} \simeq \frac{L_{ss(l)}}{L_{kk(l)}}; \qquad \delta\beta_s = -\frac{\beta_s\, L_f}{L_{ss(l)}}. \tag{6.297}$$

[3] В рассматриваемом случае слабых магнитных полей продольное ν_1 и поперечное ν_2 времена непосредственной релаксации электронных спинов равны между собой.

Для оценок отклонения температур удобно связать корреляционные функции $L_{kk(l)}, L_{ss(l)}$ с феноменологическими временами релаксации кинетической энергии ν_k и спина ν_s электронов проводимости [2]:

$$\nu_k = \frac{L_{kk(l)}}{C_{kk}}, \qquad \nu_s = \frac{L_{ss(l)}}{(\hbar\omega_s)^2\, C_{ss}}. \tag{6.298}$$

Простые вычисления в случае вырожденного электронного газа металла, изотропного закона дисперсии электронов проводимости и классического магнитного поля дают

$$C_{kk} \simeq \frac{n_0\, \pi^2}{2}, \qquad C_{ss} = \frac{n_0\, T}{\mu_0}. \tag{6.299}$$

Принимая во внимание результаты (6.298), (6.289), получаем

$$\frac{\delta T_k}{T} = \frac{\nu_s}{\nu_k} \left(\frac{\hbar\omega_s}{2T} \right)^2 \eta, \tag{6.300}$$

где $\eta = (\beta - \beta_s)/\beta$ – параметр насыщения магнитного резонанса. Значения феноменологических частот ν_s и ν_k хорошо известны для металлов, и, как правило, отношение $\nu_s/\nu_k \simeq 10^{-3} \div 10^{-6}$ [23]. Оценки показывают, что в обычных условиях относительный сдвиг кинетической температуры в металлах оказывается малым и в лучших условиях составляет сотые доли процента. Таким образом, детектирование парамагнитного резонанса на электронах проводимости в металлах является чрезвычайно затруднительным.

Можно, однако, указать условия, когда резонансный сдвиг кинетичесих коэффициентов может оказаться достаточно большим [74]. В работе [35] фононы считались находящимися в состоянии термодинамического равновесия, и, как показали проведенные оценки, эффект резонансного изменения подвижности оказался малым. Из чисто качественных соображений легко понять, что разогрев фононов, который может иметь место в рассматриваемой задаче, должен дать значительное усиление эффекта. Действительно, разогрев фононов, связанный с различной скоростью передачи энергии между подсистемами (кинетической (k), спиновой (s), решеткой (l) и термостатом (T)) приводит к возникновению эффекта "узкого горла"[33]. В этом случае поправка к подвижности будет определяться изменением и электронной и фононной температур. Эффект возрастает в число раз, равное отношению скоростей передачи энергии в каналах $(k \to l)$ и $(l \to T)$ [2, 74].

Следует отметить, что метод детектирования резонанса по резонансному изменению кинетических коэффициентов должен быть более эффективным в случае резонансов, обусловленных взаимодействием электронов с электрической компонентой переменного поля, например для комбинированного резонанса [110]. Действительно, мощность, поглощаемая при насыщении комбинированных переходов, обычно на несколько порядков больше, чем мощность, поглощаемая при насыщении парамагнитного резонанса. Кроме того, в случае комбинированного резонанса изменение средней энергии теплового движения электронов (или их кинетической температуры) обусловлено главным образом прямым поглощением энергии переменного электрического поля кинетическими степенями свободы. Такого канала нет в случае парамагнитного резонанса, где кинетические степени свободы получают энергию лишь косвенно – от спиновой подсистемы через посредство спин-орбитальной связи. Анализ, проведенный в [78], показал, что эффект резонансного изменения подвижности при насыщении комбинированного резонанса должен быть легко наблюдаем и может использоваться для детектирования комбинированного резонанса.

Уравнения Блоха для полного магнитного момента

Рассмотрим систему магнитных моментов M_j, взаимодействующих с окружением. Будем считать, что гамильтониан системы

$$H = H_0 + V \tag{6.301}$$

инвариантен по отношению к вращениям вокруг некоторого направления z. В этих условиях отличны от нуля будут только следующие корреляционные функции операторов полного магнитного момента M^α

$$M^\alpha = \sum_j M_j^\alpha, \qquad (M^z, M^z(t))_0, \qquad (M^\pm, M^\mp(t))_0. \tag{6.302}$$

Предположим, что в системе создано макроскопическое неравновесное значение среднего магнитного момента $\delta \langle M^\alpha \rangle^t = \langle M^\alpha \rangle^t - \langle M^\alpha \rangle_0$, которое далее будет стремиться к нулю за счет взаимодействия с флуктуирующими магнитными полями, создаваемыми окружением. Теплоемкость этого окружения будем считать бесконечно большой. Тогда состояние системы описывается средними значениями операторов H, M^α, которым соответствуют параметры β, $\eta^\alpha(t)$ (β – обратная равновесная температура системы). Построим уравнения движения для $\delta \langle M^\alpha \rangle^t$ или $\eta^\alpha(t)$.

Для отклонения $\delta S(t)$ оператора энтропии имеем

$$\delta S(t) = \Delta M^\alpha \, \eta^\alpha(t). \tag{6.303}$$

Тогда

$$\begin{aligned} \delta \langle M^z \rangle^t &= -(M^z, M^z)_0 \, \eta^z(t), \\ \delta \left\langle M^\pm \right\rangle^t &= -\frac{1}{2}(M^\pm, M^\mp)_0 \, \eta^\pm(t). \end{aligned} \tag{6.304}$$

В фурье-представлении уравнения движения имеют вид

$$\begin{aligned} i\omega\eta^\alpha(\omega) &= L^{\alpha\beta}(\omega_+) \, \eta^\beta(\omega), \\ i\omega\delta \langle M^\alpha \rangle^\omega &= L^{\alpha\beta}(\omega_+)\delta \left\langle M^\beta \right\rangle^\omega, \end{aligned} \tag{6.305}$$

где отличные от нуля компоненты матриц L даются выражениями, которые можно получить, подставляя в общую формулу (1.57) операторы $\mathcal{P} = M^\alpha$:

$$\begin{aligned} L^{zz} &= \frac{1}{(M^z, M^z)_0}\{(\dot{M}^z, \dot{M}^z)_0^{\omega_+} - \frac{(\dot{M}^z, M^z)_0^{\omega_+}(M^z, \dot{M}^z)_0^{\omega_+}}{(M^z, M^z)_0^{\omega_+}}\}, \\ L^{+-} &= \frac{1}{(M^+, M^-)_0}\{(M^+, \dot{M}^-)_0^{\omega_+} + (\dot{M}^+, \dot{M}^-)_0^{\omega_+} - \\ &\qquad - \frac{(\dot{M}^+, M^-)_0^{\omega_+}(M^+, \dot{M}^-)_0^{\omega_+}}{(M^+, M^-)_0^{\omega_+}}\}. \end{aligned} \tag{6.306}$$

Здесь мы учли, что $(M^z, \dot{M}^z)_0 = -(M^z, \dot{M}^z)_0 = 0$.

Если предположить, что в пренебрежении взаимодействием V магнитных моментов с окружением

$$\dot{M}^\pm = \frac{1}{i\hbar}[M^\pm, H_0] = \mp i\omega_0 \, M^\pm,$$

то уравнение для поперечных компонент $\delta \langle M^\pm \rangle^\omega$ будет иметь вид

$$\begin{aligned} & i\omega\delta \langle M^\alpha \rangle^\omega = i\Omega_0\delta \left\langle M^+ \right\rangle + \\ & + \frac{1}{(M^+, M^-)_0}\left((\dot{M}^+, \dot{M}^-)_0^{\omega_+} - \frac{(\dot{M}^+, M^-)_0^{\omega_+}(M^+, \dot{M}^-)_0^{\omega_+}}{(M^+, M^-)_0^{\omega_+}}\right)\delta \left\langle M^+ \right\rangle^\omega, \\ & \Omega_0 = \omega + \frac{1}{(M^+, M^-)_0}(M^+, \dot{M}^-)_0, \quad \dot{M}^\alpha = \frac{1}{i\hbar}[M^\alpha, V]. \end{aligned} \tag{6.307}$$

В пренебрежении запаздыванием, возвращаясь к временному представлению, получим релаксационные уравнения в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\left\langle M^z\right\rangle^t = -\Gamma_{\parallel}\delta\left\langle M^z\right\rangle^t,$$
$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\left\langle M^{\pm}\right\rangle^t = \mp i\Omega\,\delta\left\langle M^{\pm}\right\rangle^t - \Gamma_{\perp}\,\delta\left\langle M^{\pm}\right\rangle^t, \tag{6.308}$$

где

$$\Gamma_{\parallel} = \frac{1}{(M^z,M^z)_0}\{\int\limits_{-\infty}^{0} dte^{\varepsilon t}\,(\dot{M}^z,\dot{M}^z)_0 + \frac{(\dot{M}^z,M^z)_0^{\omega_+}(M^z,\dot{M}^z)_0^{\omega_+}}{(M^z,M^z)_0^{\omega_+}}\}, \tag{6.309}$$

$$\Gamma_{\perp} = \frac{1}{(M^+,M^-)_0}Re\{\int\limits_{-\infty}^{0} dte^{\varepsilon t}\,(\dot{M}^+,\dot{M}^-)_0 - \frac{(\dot{M}^+,M^-)_0^{\omega_+}(M^+,\dot{M}^-)_0^{\omega_+}}{(M^+,M^-)_0^{\omega_+}}\}, \tag{6.310}$$

$$\Omega = \Omega_0 + \frac{1}{(M^+,M^-)_0}Im\{(\dot{M}^+,\dot{M}^-)_0^{\omega_+} - \frac{(\dot{M}^+,M^-)_0^{\omega_+}(M^+,\dot{M}^-)_0^{\omega_+}}{(M^+,M^-)_0^{\omega_+}}\}. \tag{6.311}$$

Задача несколько усложняется, если в системе есть интегралы движения другие, чем полная энергия. Постоянство полной энергии обеспечивается подавляюще большим вкладом равновесного термостата в величину $\langle H\rangle$. Рассмотрим случай, когда мы имеем две сохраняющиеся величины – H и N, где N – оператор числа частиц, магнитные моменты которых мы рассматриваем. Тогда с набором операторов M^α, N, H мы должны сопоставить набор макроскопических параметров $\eta^\alpha(t)$, $-\beta\mu(t)$, β (μ –неравновесный химический потенциал, который следует искать из уравнения сохранения величины $\langle N\rangle^t = \langle N\rangle_0$). Теперь вместо (6.303) будем иметь

$$\delta S(t) = \Delta\{M^\alpha\,\eta^\alpha(t) - N\,\beta\,\delta\mu(t)\},$$
$$\rho_q(t) = \rho_0 - \int\limits_0^1 d\tau\,\rho_0^\tau\,\delta S(t)\,\rho_0^{1-\tau}. \tag{6.312}$$

Из условия $\langle N\rangle^t = \langle N\rangle^t = \langle N\rangle_0$ получаем

$$(N,M^z)_0\,\eta^z(t) - (N,N)_0\beta\,\delta\mu(t), \tag{6.313}$$

так что $\delta S(t)$ (4.11) принимает вид

$$\delta S(t) = \Delta\tilde{M}^{\alpha}\,\eta^{\alpha}(t), \quad \tilde{M}^{z} = M^{z} - \frac{N\,(N, M^{z})_0}{(N,N)_0}, \quad \tilde{M}^{\pm} = M^{\pm}. \qquad (6.314)$$

Отсюда

$$\delta\left\langle M^{\pm}\right\rangle^{t} = -(M^{\pm}, M^{\mp})_0\,\eta^{\pm}(t), \qquad \delta\left\langle M^{z}\right\rangle^{t} = -(\tilde{M}^{z}, M^{z})_0\,\eta^{z}(t),$$
$$(\tilde{M}^{z}, \tilde{M}^{z})_0 = (M^{z}, M^{z})_0 - \frac{(M^{z}, N)_0 (N, M^{z})_0}{(N,N)_0}. \qquad (6.315)$$

Дальнейшее построение приводит к тем же формулам (6.307), (6.309) с заменой операторов M^{z} на $\tilde{M}^{z}$.

Динамическое поведение изотермической магнитной системы в переменном магнитном поле

Обычный подход к описанию неравновесных процессов в магнитной системе, находящейся в контакте с термостатом (изотермические граничные условия), опирается на теорию линейной реакции Кубо [173], где влияние термостата не учитывается. В то же время термодинамические свойства магнитных систем анализируются с помощью статистической суммы канонического распределения Гиббса, которое, как известно, соответствует системе в термостате. Иначе говоря, магнитные восприимчивости являются изотермическими. В результате оказывается, что статический предел динамической магнитной восприимчивости $\chi(\omega \to 0)$ не совпадает с дифференциальной изотермической статической восприимчивостью χ, которую можно получить дифференцированием статистической суммы.

Возникает противоречие между динамическим и квазистатическим (термодинамическим) описанием системы. Устранить это противоречие можно, если и статические и динамические адмиттансы вычислять в рамках одних и тех же предположений о характере граничных условий. Мы будем полагать, что реальные системы являются изотермическими. Тогда, очевидно, следует перестроить теорию линейного отклика так, чтобы учесть силы взаимодействия неравновесной системы с термостатом. Приведем в связи с этим цитату из лекций Кубо [173] *"...мы наблюдаем реакцию отдельной системы, так что она может непрерывно подвергаться возмущающему воздействию внешних сил. Это* *обстоятельство не принималось во внимание при вычислении <отклика>. В настоящее время мы даже не знаем, каким образом это можно сделать. Оптимист может считать, что для таких величин, с которыми мы имеем дело, и для применяемых способов наблюдения такое квантово-механическое возмущение будет несущественным".*

Заметим, что легко привести ряд примеров, в которых позиция "оптимиста" оказывается весьма шаткой. Наиболее драматичная ситуация соответствует случаю, когда оператор магнитного момента M коммутирует с гамильтонианом свободной системы (например при вычислении линейной реакции изотропной модели Гейзенберга на однородное внешнее поле). В этом случае адмиттанс Кубо (изолированная система) тождественно равен нулю, а изотермическая восприимчивость (система в термостате) отлична от нуля. Сюда же можно отнести различные "недоразумения" с продольной динамической восприимчивостью в системах с аксиальной симметрией.

Ниже изложим схему теории линейных неравновесных процессов в магнитной системе, находящейся в контакте с термостатом. Неравновесное состояние системы будем описывать в терминах многокомпонентной макропеременной $m(t) = \mathrm{Sp}\,\mathbf{M}(\rho(t) - \rho_0)$, $\rho(t)$, ρ_0 – неравновесное и равновесное распределения соответственно, а $\mathbf{M}$– операторный вектор-столбец, составленный в зависимости от природы задачи из индивидуальных магнитных моментов частиц $M_j^\alpha = \hbar\gamma_j\, S_j^\alpha$ или их фурье-компонент $\mathbf{M}_q^\alpha$. Гамильтониан такой системы запишем в виде

$$H(t) = H - M^+ B(t), \tag{6.316}$$

где M^+ – эрмитово-сопряженная M величина (вектор-строка); $B(t)$ – числовой вектор-столбец, составленный из величин $B^\alpha(\mathbf{x}_j, t)$ или $B^\alpha(\mathbf{q}, t)$; $B^\alpha(\mathbf{x}, t)$ – действующее на спины переменное магнитное поле. В изотермических условиях статистический оператор удовлетворяет уравнению Лиувилля с источником

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL(t)\right)\rho(t) = R,$$
$$L(t) = L + L_f(t), \qquad iL(t)A = \frac{1}{i\hbar}[A,\, H(t)], \tag{6.317}$$

который представляет собой скорость изменения статистического оператора за счет взаимодействия системы с термостатом [4]. Основная труд-

[4] Для изолированных систем $R = 0$.

ность, которая возникает при рассмотрении данной задачи состоит в том, что взаимодействие с термостатом должно рассматриваться как стохастическое, не сводящееся к какому бы ни было поправочному члену $\delta H(t)$ к гамильтониану $H(t)$ (в противном случае можно было бы ввести расширенную систему с гамильтонианом $H(t)+\delta H(t)$, для которой снова возникает все та же проблема взаимодействия с термостатом [180]).

В таких условиях вполне естественно прибегнуть к модельным структурам источника R. Простейшая аппроксимация соответствует выражению $R = -\varepsilon(\rho - \bar{\rho})$, где $\bar{\rho}$ – огрубленное распределение, формирующееся за счет контакта с термостатом, а $1/\varepsilon$ можно трактовать как время релаксации неравновесного распределения системы при взаимодействии его с термостатом. Если в качестве $\bar{\rho}$ взять наиболее вероятное распределение, соответствующее максимуму информационной энтропии при заданной средней намагниченности $\langle M\rangle_\varepsilon^t$ (квазиравновесное распределение), то при $\varepsilon \to \pm 0$ мы получаем два фундаментальных решения уравнения (6.317) ρ_ε – запаздывающее и опережающее, лежащие в основе метода неравновесного статистического оператора [42]. При этом $\rho_\varepsilon(t) = \rho_\varepsilon\{\langle M\rangle_\varepsilon^t, B(t)\}$, т.е. зависит от времени не только через амплитуду внешнего поля, но и через индуцированное этим полем термическое возмущение — неравновесную намагниченность $\langle M\rangle_\varepsilon^t$ [5]. Ниже ограничимся рассмотрением только запаздывающего решения и не будем писать индекс ε у оператора ρ. Согласно методу неравновесного статистического оператора $\rho(t)$ является решением интегрального уравнения

$$
\begin{gathered}
\rho(t) = \rho^0(t) - \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L}\, iL_f(t+t_1)\rho(t+t_1), \\
\rho^0(t) = \varepsilon \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L}\, iL_f(t+t_1)\rho_q(t+t_1), \\
iL_f(t)A = (i\hbar)^{-1}[A,\, M^+]B(t), \qquad e^{itL} A = \exp(itH/\hbar)\, A\, \exp(-itH/\hbar),
\end{gathered}
\tag{6.318}
$$

а квазиравновесный статистический оператор $\rho_q(t)$ имеет вид

$$
\begin{aligned}
\rho_q(t) = \exp\{-S(t)\}, \qquad & S(t) = \Phi(t) + \beta\,(H - M^+ b(t)), \\
& \Phi(t) = \ln \operatorname{Sp} \exp\{-\beta(H - M^+ b(t))\},
\end{aligned}
\tag{6.319}
$$

[5] В теории Кубо [173] $\rho_\varepsilon(t) = \rho_\varepsilon\{B(t)\}$.

где $b(t)$ – интенсивная макропеременная, термодинамически сопряженная $m(t) = \mathrm{Sp}\, M(\rho(t) - \rho_0)$ (внутреннее неравновесное поле). По определению $\rho_q(t)$ имеет место соотношение

$$\mathrm{Sp}\, M\, \rho(t) = \mathrm{Sp}\, M\, \rho_q(t). \tag{6.320}$$

Линеаризуя формулы (6.318)– (6.320) по $m \sim b \sim B$, находим $\rho(t) = \rho_0 + \delta\rho(t)$, $\rho_q(t) = \rho_0 + \delta\rho_q(t)$ или в фурье-представлении по времени

$$\delta\rho_q(\omega) = \beta \int\limits_0^1 d\tau\, e^{-\beta\hbar\tau L} \Delta M^+ b(\omega)\rho_0,$$

$$\delta\rho(\omega) = \delta\rho_q(\omega) - \frac{\beta}{i(L-E)} \int\limits_0^1 d\tau\, e^{-\beta\hbar\tau L} \Delta\{\dot{M}^+[b(\omega) - B(\omega)] - i\omega M^+ b(\omega)\}\rho_0, \tag{6.321}$$

$$m(\omega) = \mathrm{Sp}\, M\delta\rho(\omega) = \mathrm{Sp}\, M\delta\rho_q(\omega) = \chi\, b(\omega),$$
$$\chi = \frac{\delta m}{\delta b} = \beta\,(M,\, M^+), \quad E = \omega + i\varepsilon,$$
$$\varepsilon \to +0,\ \Delta A = A - \langle A\rangle_0\,,\ \langle A\rangle_0 = \mathrm{Sp}\, A\, \rho_0, \tag{6.322}$$

χ – дифференциальная изотермическая статическая восприимчивость, а $(A,\, A^+)$ – корреляционная функция вида

$$(A,\, A^+) = \int\limits_0^1 d\tau\, \left\langle \Delta A, e^{-\beta\hbar\tau L} \Delta A^+ \right\rangle. \tag{6.323}$$

Из разложений (6.321) с учетом формулы (6.322) находим

$$i\omega\, (M,\, M^+)^E b(\omega) = (M,\, \dot{M}^+)^E\, [b(\omega) - B(\omega)], \tag{6.324}$$

где

$$(A,\, A^+)^E = (A(E),\, A^+) = \int\limits_{-\infty}^0 dt_1\, e^{(\varepsilon - i\omega)t_1} (A,\, A^+(t_1)), \quad A(E) = \frac{i}{L+E} A. \tag{6.325}$$

Выражая в (6.324) $b(\omega)$ через $m(\omega)$ с помощью равенства (6.322), получаем уравнение для намагниченности

$$i\omega\, m = T\,(m - \chi\, B), \quad T = T(E) = i\Omega_0 + \Sigma(E), \tag{6.326}$$

где $T(E)$, Ω_0, $\Sigma(E)$ – транспортная матрица, частотная матрица и матричная функция памяти соответственно [62, 72, 190], причем

$$\begin{aligned}\Omega_0 = -i(M,\, \dot{M}^+)\frac{1}{(M,\, M^+)} = \left\langle [M,\, M^+]\right\rangle \frac{1}{\hbar\chi},\\ \Sigma(E) = \{(\dot{M}, \dot{M}^+)^E - (\dot{M}, M^+)^E \frac{1}{(M, M^+)^E}(M, \dot{M}^+)^E\}\frac{1}{(M, M^+)} =\\ = \left(M_1,\, \frac{1}{i(1-\mathcal{P})L - iE}M_1^+\right)\frac{1}{(M, M^+)}.\end{aligned} \tag{6.327}$$

Здесь $M_1 = (1 - \mathcal{P})\dot{M}$, $\mathcal{P}$ – проекционный оператор Мори [190], действующий по правилу

$$\mathcal{P}A = (A,\, M^+)\frac{1}{(M,\, M^+)}M, \quad \mathcal{P}^2 = \mathcal{P}, \quad \mathcal{P}M = M. \tag{6.328}$$

Отметим, что выражения (6.327) легко получить преобразованиями матричного равенства (см. (6.324) и (6.326)):

$$\begin{aligned}T(E) = (M,\, M^+)\frac{1}{(M,\, M^+)}(M,\, \dot{M}^+)^E\frac{1}{(M,\, M^+)} =\\ = (M,\, \dot{M}^+)^E\frac{1}{(M,\, M^+)^E}.\end{aligned} \tag{6.329}$$

Интегрируя коррелятор $(M,\, \dot{M}^+)^E$ по частям, получаем

$$(M,\, \dot{M}^+)^E = (M,\, M^+) + iE(M,\, M^+)^E$$

или

$$[T(E) - iE] = (M,\, M^+)\frac{1}{(M,\, M^+)E}.$$

Отсюда следует важный вывод [66, 67]: корреляционная функция

$$\begin{aligned}G(E) = (M(E),\, M^+)\frac{1}{(M,\, M^+)} = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t}\, G(t),\\ G(t) = (M(t),\, M^+)\frac{1}{(M,\, M^+)},\end{aligned} \tag{6.330}$$

$$M(E) = \frac{i}{L+E} M, \qquad M(t) = \theta(t)\, e^{-\varepsilon t}\, e^{itL}\, M, \quad E = \omega + i\varepsilon$$

удовлетворяет уравнению движения $(T - iE)\, G = 1$, т.е. является функцией Грина линейных уравнений движения свободной магнитной системы $(T - iE)\, m = 0$ (уравнения (6.326) при $B = 0$). Именно это свойство выделяет функции Грина (6.330) среди множества возможных конструкций двухвременных корреляторов, применяемых в теории магнетизма.

Теперь мы можем записать динамический изотермический отклик $m(\omega) = \chi(\omega)\, B(\omega)$, где динамическая восприимчивость $\chi(\omega)$ равна [193]

$$\chi(\omega) = \frac{T(E)+\varepsilon}{T(E) - iE} \chi = [T(E)+\varepsilon] G(E) \chi = \\ = \chi + i\omega G(E)\chi = \beta(M,\, M^+) + i\omega\beta(M, M^+)^E. \quad (6.331)$$

Заметим, что транспортную матрицу можно представить в виде [66]

$$T(E) = i\Omega(\omega) + \Gamma(\omega), \\ \Omega(\omega) = \Omega_0 + \frac{1}{2i}\{\Sigma(E) + \Sigma(E^*)\},\ \Gamma(\omega) = \frac{1}{2}\{\Sigma(E) - \Sigma(E^*)\}. \quad (6.332)$$

Матрица Γ описывает процессы затухания.

Рассмотрим более детально функцию Грина (6.330). Введя базис ортогональных операторных векторов $M_m, \quad n = 0, 1, 2\ldots,$

$$M_0 = M, \ldots, \quad M_n = (iL)^n M - \sum_{k=0}^{n-1} ((iL)^n M,\, M_k^+) \frac{1}{(M_k,\, M_k^+)} M_k, \\ (M_n,\, M_k^+) \sim \delta_{nk}, \quad (6.333)$$

имеем

$$iLM_n = M_{n+1} - i\Omega_n\, M_n - \Delta_{n-1}^2\, M_{n-1},\ i\Omega_n = (M_n,\, \dot{M}_n^+) \frac{1}{(M_n,\, M_n^+)}, \\ \Delta_n^2 = (M_{n+1},\, M_{n+1}^+) \frac{1}{(M_n,\, M_n^+)}. \quad (6.334)$$

Разлагая в базисе (6.333) оператор $M(E) = (i/(L+E))\, M$, получаем бесконечную цепочку уравнений для функций Грина $G_n(E)$:

$$i(\Omega_n - E) G_n(E) + \Delta_{n-1}^2 G_{n-1}(E) - G_{n+1}(E) = \delta_{n,0}, \\ n = 0, 1, 2, \ldots, \\ G_0(E) = G(E), \quad G_n(E) = (M_n(E),\, M^+) \frac{1}{(M,\, M^+)}. \quad (6.335)$$

Цепочку можно свернуть в цепную дробь методом линейных подстановок [66], что дает

$$G(E) = \frac{1}{i(\Omega_0 - E) + \Sigma(E)} = \frac{1}{i(\Omega_0 - E) + \dfrac{1}{i(\Omega_1 - E) + \Sigma_1(E)}\Delta_0^2} = \dots$$

$$\dots = \cfrac{1}{i(\Omega_0 - E) + \cfrac{\Delta_0^2}{i(\Omega_1 - E) + \cfrac{1}{i(\Omega_2 - E)}\Delta_1^2}} +$$

$$\dots$$

$$\dots$$

$$+ \frac{1}{i(\Omega_n - E) + \Sigma_n(E)}\Delta_{n-1}^2, \quad (6.336)$$

$$\sum_n(E) = \left(M_{n+1}, \frac{1}{(1 - \mathcal{P}^{(n)})iL - iE} - M_{n+1}^+\right) \frac{1}{(M_n,\, M_n^+)},$$

$$\mathcal{P}^{(n)}A = \sum_{k=0}^{n}(A,\, M_k^+)\frac{1}{(M_k,\, M_k^+)}M_k.$$

Цепная дробь (6.336) впервые была получена Мори [190]. Формулы (6.335), (6.336) являются основой для приближенного вычисления приведенных в этом разделе выражений.

Рассмотрим некоторые общие свойства изотермического отклика.

1. При $\omega \to 0, \chi(\omega) \to \chi$ динамическая восприимчивость стремится к статической дифференциальной восприимчивости, а не к изолированной, как в теории Кубо.

2. Если $\dot{M} = 0$, то $T(E) = 0$, так что $\chi(\omega = 0) = \chi$, $\chi(\omega \neq 0) = 0$ – статический отклик на интеграл движения – отличен от нуля.

3. В случае бесконечно вязкой среды $\Gamma \to \infty$, $\chi(\omega) \to \chi$.

4. При вычислении T по теории возмущений в любом приближении $\chi(\omega \to 0) = \chi$.

5. Согласно уравнению (6.326) неравновесная намагниченность релаксирует к величине $\chi\, B(t)$ – мгновенному локально-равновесному значению в поле $B(t)$. В теории Кубо [177] отклик дается соотношением

$$m(\omega) = \chi^k(\omega)\, B(\omega),$$
$$\chi^k(\omega) = -\frac{1}{i\hbar}\left\langle [M(E),\, M^+] \right\rangle = \beta(M,\, M^+)_k + i\omega\beta(M,\, M^+)_k^E, \tag{6.337}$$

где скобка $(A,\, B)_k$ определяется формулой (6.323), в которой, однако, $\Delta A = A - \langle A \rangle$ следует заменить на $\Delta_k A = A - A_0$, A_0 – инвариантная часть оператора A по отношению к гамильтониану H. Таким образом, изотермический и изолированный отклик (6.331) и (6.337) совпадают, если $\left\langle M_0\, M_0^+ \right\rangle = \langle M \rangle \langle M^+ \rangle$, как это было отмечено самим Кубо. При отсутствии внешнего переменного поля (режим свободной релаксации) изложенная выше техника совпадает с методом Мори [190]. Таким образом, теорию линейной изотермической реакции можно рассматривать как обобщение метода Мори на случай систем в переменных внешних полях.

Приведем некоторые приближенные методы вычисления матриц, фигурирующих в теории изотермического отклика, моделирование временной зависимости функции памяти

$$\Sigma(t) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t}\, \Sigma(\omega + i\varepsilon)$$

некоторыми простыми выражениями:

1. Гауссово приближение [193]:

$$\Sigma(t) \approx \exp\{i\Omega_1 t - \frac{t^2}{2}((1-\mathcal{P})\dot{M}_1, (1-\mathcal{P})\dot{M}_1^+)\frac{1}{(M_1, M_1^+)}\}\Delta_0^2.$$

2. Приближение ступенчатой функции

$$\Sigma(t) \approx \exp\{i\Omega_1 t\}\Delta_0^2; \qquad t < t_0, \quad \Sigma(t) = 0, \quad t > t_0.$$

3. Марковское приближение

$$\Sigma(t) \sim \delta(t)$$

[190] или $\Sigma(\omega + i\varepsilon) = \Sigma(\Omega_0 + i\varepsilon)$; $T = i\Omega + \Gamma$. Эти приближения хорошо работают, если ширина коррелятора $\Sigma(t)\tau_c$ мала по сравнению с макроскопическими временами релаксации $\tau \sim 1/\Gamma$. В этих случаях результат слабо зависит от деталей формы функции $\Sigma(t)$.

4. Обрыв цепной дроби (6.336) на конечном этаже n [213]. Это приближение соответствует отбрасыванию функции памяти n-го порядка в формуле (6.336), что эквивалентно учету первых $(n+1)$ моментов коррелятора $G(E)$. Значительный опыт использования данных приближений накоплен в приложениях метода Мори [172].

5. Приближенное суммирование цепной дроби с помощью определенных предположений о структуре высших функций памяти. Если, например, начиная с n-го этажа звенья цепной дроби (6.336) совпадают, то сумма бесконечной цепной дроби, определяющей $\Sigma(t)$, сразу находится как решение матричного уравнения

$$\Sigma_n = [i(\Omega_n - E) + \Sigma_n]^{-1}\Delta_n^2.$$

6. Приближение динамического самосогласованного поля (ДСП). Пусть гамильтониан магнитной системы имеет вид

$$H = H_0 - M^+ J M,$$

J – матрица взаимодействия магнитных моментов. ДСП вводится соотношением $H \to H_0^* - M^+ J^* m(t)$, где $H_0^* = H_0 - M^+ J^* \langle M \rangle$, $J^* = J + J^+$. Тогда вместо гамильтониана (6.316) будем иметь

$$H(t) \to H_0^* - M^+ B'(t), \quad B'(t) = B(t) + J^* m(t). \tag{6.338}$$

$J^* m(t)$ – динамическое самосогласованное поле. Заметим, что линейная изотермическая реакция $\delta \langle G \rangle^\omega$ среднего от оператора C на внешнее возмущение $-A^+ F(t)$ имеет вид [70]:

$$\begin{aligned} \delta \langle C \rangle^\omega = \chi^{CA}(\omega)\, F(\omega), \qquad \chi^{CA}(\omega) = \\ = \beta(C, A^+) + i\beta\omega(C, A^+)^E = \delta \langle C \rangle^\omega / \delta F(\omega). \end{aligned} \tag{6.339}$$

Добавив к гамильтониану (6.338) фиктивное возмущение$-A^+ F(t)$, получаем систему связанных откликов

$$\begin{aligned} \delta \langle C \rangle^\omega &= \chi_0^{CM}(\omega)\, B'(\omega) + \chi_0^{CA}(\omega) F(\omega), \\ m(\omega) &= \chi_0^{MM}(\omega)\, B'(\omega) + \chi_0^{MA}(\omega) F(\omega), \end{aligned} \tag{6.340}$$

откуда при $B = 0$ находим соотношение

$$\chi^{CA}(\omega) = \chi_0^{CA}(\omega) + \chi_0^{CM}(\omega) J^* D^{-1}(\omega) \chi_0^{MA}(\omega),$$
$$D(\omega) = 1 - \chi_0(\omega) J^*, \tag{6.341}$$

связывающее произвольный адмиттанс с адмиттансами, вычисляемыми для системы с гамильтонианом H_0^* (это отмечено индексом 0). Отсюда

$$(C,\, A^+) = (C,\, A^+)_0 + (C,\, M^+)_0 J^* D^{-1}(0)(M,\, A^+)_0,$$
$$(C,\, A^+)^\omega = (C,\, A^+)_0^\omega + \frac{1}{i\omega}\{\chi_0^{CM}(\omega) J^* D^{-1}(\omega)\chi_0^{MA}(\omega)\}_0^\omega,$$
$$\{\, f(\omega)\,\}_0^\omega \equiv f(\omega) - f(0). \tag{6.342}$$

Данные формулы дают возможность вычислить произвольные статические и динамические корреляторы в приближении динамического самосогласованного поля. В частности, получаем

$$\chi(\omega) = \frac{1}{D(\omega)}\chi_0(\omega), \qquad \chi = \frac{1}{D(0)}\chi_0 \tag{6.343}$$

(частные случаи этих формул хорошо известны [53]). Далее

$$G(\omega + i\varepsilon) = \frac{1}{D(\omega)} G_0(\omega + i\varepsilon) = [\, T_0(E)(1 - \chi_0 J^*) + iE\,]^{-1},$$
$$\Omega_0 = \big\langle [M,\, M^+] \big\rangle_0 \frac{1}{\hbar\chi_0}(1 - \chi_0 J^*) \equiv \Omega_{00}(1 - \chi_0 J^*), \tag{6.344}$$

$$\Sigma(E) = \{(\dot M,\, \dot M^+)_0^E - (\dot M,\, M^+)_0^E \frac{1}{(M, M^+)^E}(M, \dot M^+)_0^E\}\times$$
$$\times\, \frac{1}{(M, M^+)_0}(1 - \chi_0 J^*) \equiv \Sigma_0(E)\,(1 - \chi_0 J^*), \tag{6.345}$$

где оператор $\dot M = iLM$ вычисляется с полным гамильтонианом H. С помощью этого приближения матрицы χ, T, G для взаимодействующих подсистем можно выразить через корреляционные функции свободных подсистем или свести эти величины к корреляторам, содержащим взаимодействие одного типа.

7. В последние годы широкое распространение получили самосогласованные уравнения для величин G, T или Σ, известные под названием "уравнения взаимодействующих мод" [157]. Такие уравнения и их обобщения легко получаются в схеме, рассмотренной выше, если операторы $M(t)$ или $M(E)$ записать в виде

$$M(t) \;=\; G(t)M \;+\delta M(t),\;\; M(E) = G(E)M + \delta M(E)$$

и отбросить слагаемые с δM. Такое приближение соответствует учету только секулярной части квантового уравнения Ланжевена [190] для M или (на другом языке) пренебрежению флуктуациями траектории оператора $M(t)$ относительно макроскопического закона движения $m(t)$. Пусть, например, для определенности $\dot{M} = M^{+}UM$ (U – некоторая матрица). Тогда $\dot{M} = M^{+}G(t)^{+}UG(t)M$, и из определения (6.327) мы имеем самосогласованное уравнение для Σ:

$$\begin{gathered}\Sigma(E) = \int \frac{dE}{2\pi}\{(M^{+}XM,\, \dot{M}^{+}) + i(M^{+}XM,\, M^{+})\Omega_0^{+}\}\frac{1}{(M, M^{+})},\\ X = [\,\Sigma^{+}(E') - i(\Omega_0^{+} + E')\,]^{-1}U[\,\Sigma(E - E') + i(\Omega_0 - E + E')\,]^{-1}.\end{gathered} \tag{6.346}$$

Различные частные случаи этого уравнения встречаются в литературе по критической динамике магнетиков [157].

Сравним теорию, представленную выше, с другими методами линейной реакции теории магнетизма. Введем формально скалярное произведение операторов A и B, обозначив его через $\langle A|B^{+}\rangle$. Тогда из уравнения движения $-i(E+L)M(E) = M$ получаем точное уравнение для проекции $\langle M(E)|M^{+}\rangle \equiv G'(E)\,\langle M|M^{+}\rangle$:

$$\begin{aligned}[\,T(E) - iE\,]G'(E) = 1, \quad T'(E) = i{\Omega_0}' + \Sigma'(E) = \\ = \left\langle M(E)|\dot{M}^{+}\right\rangle \frac{1}{\langle M(E)|M^{+}\rangle}.\end{aligned} \tag{6.347}$$

Таким образом, $G'(E)$ есть функция Грина некоторой системы линейных уравнений $(T'(E) - iE)y = 0$, а матрицы Ω_0' и Σ' определяются формулами (6.327) с заменой $(A,\, B^{+}) \to \langle A|B^{+}\rangle$. При $\langle A|B^{+}\rangle = \langle [A,\, B]_{\pm}\rangle$ получаем методы коммутаторных и антикоммутаторных функций Грина [117] , при $\langle A|B^{+}\rangle = \langle AB^{+}\rangle$ – метод Каданова–Бейма [56], при $\langle A|B^{+}\rangle = (A,\, B^{+})$ – метод Мори [190] и т.д. Заметим, что выше нами показано, что только последнее определение скалярного произведения соответствует функции Грина уравнения движения намагниченности (в этом случае $y = m(\omega)$). Во всех других случаях $T'(E) \neq T(E)$ и вопрос соотношения между истинным дисперсионным уравнением $Det|T(E) - iE| = 0$ [6] и уравнениями на нахождение полюсов функций Грина

$$Det|\, T'(E) - iE\,| = 0 \tag{6.348}$$

требует специального изучения. Оказывается [72], что уравнение (6.348) можно свести к виду

$$DetA(E)\, Det|\, T(E) - iE\,| = 0, \tag{6.349}$$

где матрица A зависит от типа функций Грина. Для коммутаторных функций

$$A(E) = i\Omega_0 \frac{1}{T(E)}.$$

Для аналитического продолжения температурных функций Грина, вычисляемых итерированием по степеням эффективного взаимодействия V магнитных моментов [53], $A(E) = [(1 + \chi\, V)T(E) - iE]^{-1}$ и т.д., и только в методе Мори и излагаемой нами теории $A = 1$.

Наконец, стоит отметить, что использование функций Грина $G' \neq G$ для вычисления восприимчивости, поглощенной мощности и уравнений движения намагниченности приводит к качественно неправильным результатам даже в тех случаях, когда изотермический отклик совпадает с откликом Кубо. Причина этого заключается в том, что восприимчивость в этих случаях оказывается выраженной через кинетические коэффициенты уравнений движения для G', а не через кинетические коэффициенты уравнений движения намагниченности.

Типичным примером является использование коммутаторной функции Грина при вычислении восприимчивости. В этом случае

$$\chi^K(\omega) = [T'(\omega) - iE]^{-1}(i/\hbar)\left\langle [M,\, M^+]\right\rangle \equiv - << M|M^+ >>^E .$$

Если считать, что $T' = i\Omega' + \Gamma'$ определяет частоты Ω' и затухание Γ' намагниченности, то из соотношения $m = \chi^K(\omega)B(\omega)$ получим уравнение движения, в котором m релаксирует к нулю, а не к локально-равновесному значению. При $\Gamma' \to \infty, \quad \chi^K(\omega) \to 0$ поглощенная мощность Q оказывается пропорциональной не ω^2, а $\omega\,\langle M\rangle$; и наконец, в

[6] Это уравнение определяет спектр нормальных мод и одновременно представляет собой уравнение на нахождение полюсов функции Грина (6.330).

системах с аксиальной симметрией продольная намагниченность не возбуждается и не вносит вклада в поглощение. Эти недоразумения, отмеченные в литературе [215, 206], объясняются просто тем, что массовый оператор коммутаторной функции Грина не имеет непосредственного отношения к динамике намагниченности. Аналогичная ситуация имеет место при вычислении восприимчивости с помощью любых других временных корреляторов, не совпадающих с истинной функцией Грина (6.330).

Спиновая намагниченность электронов проводимости

Теория парамагнитного резонанса на спинах электронов проводимости строится обычно на основе уравнений Блоха для компонент полного магнитного момента или их плотностей. Широкое распространение при этом получили феноменологические или полуфеноменологические схемы расчета, в которых времена релаксации спина являются параметрами теории, а коэффициенты диффузии выражаются через времена релаксации импульса. Вычисления такого рода позволяют учесть влияние диффузии спина и ферми-жидкостных эффектов в металлах на форму линии резонанса и согласуются с экспериментом [114, 142, 199].

Полуфеноменологический подход, естественно, не может дать теоретических оценок для величины кинетических коэффициентов уравнения Блоха и зависимости их от температуры, концентрации носителей, напряженности магнитного поля и т.д. Ответ на эти вопросы возможно получить только в рамках микроскопической теории спин-решеточной релаксации, связывающей продольное T_1 и поперечное T_2 времена и коэффициенты спиновой диффузии уравнения Блоха с определенными механизмами рассеяния электронов.

Метод неравновесного статистического оператора дает возможность получить замкнутые выражения для кинетических коэффициентов, фигурирующих в уравнениях Блоха для плотности компонент спиновой намагниченности. Времена релаксации T_1, T_2 и компоненты тензора спиновой диффузии электронов проводимости получаются при этом в форме интегралов от временных корреляционных функций. Раскрывая эти корреляционные функции для конкретных механизмов взаимодействия электронов с решеткой, легко вычислить зависимость времен релаксации от различных параметров как в классической области изменения напряженности постоянного магнитного поля, так и в квантующих магнитных полях.

Рассмотрим задачу построения макроскопических уравнений движения для пространственной плотности спиновой намагниченности электронов проводимости; получим явные выражения для кинетических коэффициентов этих уравнений, считая, что в отсутствие возмущений в распределении спинов система пространственно однородна и описывается равновесным статистическим оператором Гиббса ρ_0. Будем также считать, что распределение ρ_0 инвариантно по отношению к вращениям вокруг направления постоянного внешнего магнитного поля H. Рассмотрим слабонеоднородную систему электронов проводимости в постоянном магнитном поле H, взаимодействующих с решеткой и внешним переменным магнитным полем $h(t)$. Гамильтониан системы запишем в виде

$$H(t) = H + H_{ef}(t), \quad H = H_k + H_s + H_l + H_{el}, \tag{6.350}$$

где H_k и H_s – операторы кинетической и зеемановской энергии электронов:

$$H_k = \sum_j P_j^2/2m, \qquad H_s = -\hbar\omega_s \sum_j S_j^z, \tag{6.351}$$

суммирование производится по всем электронам; S_j^α и P_j^α – компоненты операторов спина и кинетического импульса j–го электрона соответственно; H_{el} – гамильтониан взаимодействия электронов с рештокой, H_l – гамильтониан рассеивателей (фононов и примесей); $H_{ef}(t)$ – взаимодействие электронов с переменным магнитным полем:

$$H_{ef}(t) = -g_s\mu_0 \sum_j \mathbf{h}(x_j, t)\mathbf{S}_j. \tag{6.352}$$

Будем рассматривать неравновесное состояние системы, обусловленное только малым отклонением средней плотности спиновой намагниченности электронов от равновесного значения. Введем операторы плотности числа частиц $N(x)$, плотности компонент спина $S^\alpha(x)$ и плотности зеемановской энергии электронов $H_s(x)$:

$$N(x) = \sum_j \delta(x - x_j), \quad S^\alpha(x) = \sum_j S_j^\alpha \delta(x - x_j), \quad H_s(x) = -\hbar\omega_s S^z(x). \tag{6.353}$$

При этом

$$N = \int dx\, N(x), \quad S^\alpha = \int dx\, S^\alpha(x), \quad H_s = \int dx H_s(x), \tag{6.354}$$

где N – оператор полного числа электронов. Коммутируя операторы (6.353) с гамильтонианом (6.350), найдем операторные уравнения движения:

$$
\begin{aligned}
&\dot{N}(x) = -\nabla\, I_N(x),\\
&\dot{S}^z(x) = \frac{ig_s\mu_0}{2\hbar}\{h^-(x,t)S^+(x) - h^+(x,t)S^-(x)\} - \nabla\, I_{S^z}(x) + \dot{S}^z_l(x),\\
&\dot{S}^\pm(x) = \mp i\omega_s S^\pm \pm \frac{ig_s\mu_0}{\hbar}\{h^\pm(x,t)S^z(x) - h^z(x,t)S^\pm(x)\} - \nabla\, I_{S^\pm}(x) + \dot{S}^\pm_l(x),\\
&\dot{H}_s(x) = -\frac{ig_s\mu_0\omega_s}{2}\{h^-(x,t)S^+(x) - h^+(x,t)S^-(x)\} - \nabla\, I_{H_s}(x) + \dot{H}_{s(l)}(x),
\end{aligned}
\tag{6.355}
$$

где

$$
\begin{aligned}
&S^\pm(x) = S^x(x) \pm iS^y(x), \qquad I_N(x) = \frac{1}{m}\sum_j \{P_j,\, \delta(x - x_j)\},\\
&I_{S^\alpha}(x) = \frac{1}{m}\sum_j S^\alpha_j\{P_j,\, \delta(x - x_j)\},\\
&I_{H_s}(x) = -\hbar\omega_s\, I_{S^z}(x), \qquad \{A, B\} = \frac{1}{2}(AB + BA)
\end{aligned}
\tag{6.356}
$$

суть операторы потоков числа частиц, спина и зеемановской энергии.

$$
\dot{S}_l = \sum_j \frac{1}{i\hbar}\{[S^\alpha_j,\, H_{el}], \delta(x_j - x)\}, \qquad \dot{H}_{s(l)} = -\hbar\omega_s \dot{S}^z_l(x) \tag{6.357}
$$

суть операторы скорости локального изменения плотности спина и зеемановской энергии электронов, обусловленного рассеянием на решетке.

Описанию неравновесного состояния электронных спинов в терминах средних значений плотностей распределения спина соответствует оператор энтропии следующего вида:

$$
\begin{aligned}
&S(t,0) = S_0(0,0) + \delta S(t,0),\\
&\delta S(t,0) = \Delta \int dx\{\delta\beta_s(x,t)H_s(x) - \beta\delta\zeta(x,t)N(x) -\\
&\qquad - \frac{1}{2}\,(\eta^+(x,t)S^-(x) - \eta^-(x,t)S^+(x)\,)\},\\
&S_0(0,0) = -\beta(\Omega - H - \zeta N), \quad \Omega = -\frac{1}{\beta}\ln \mathrm{Sp}\exp\{-\beta(H - \zeta N)\},\\
&\Delta A = A - \langle A\rangle_0\,, \quad \langle\ldots\rangle_0 = \mathrm{Sp}(\ldots\rho_0), \quad \rho_0 = e^{-S_0(0,0)},
\end{aligned}
\tag{6.358}
$$

где

$$\zeta(x,t) = \zeta + \delta\zeta(x,t),\ \beta_s(x,t) = \beta + \delta\beta_s(x,t),\ \eta^{\pm}(x,t)$$

суть интесивные термодинамические переменные, сопряженные макроскопическим переменным $\langle N(x)\rangle^t$, $\langle H_s(x)\rangle^t$, $\langle S^{\pm}(x)\rangle^t$. Величины $\delta\zeta(x,t)$ и $\delta\beta_s(x,t)$ имеют смысл неравновесной добавки к химическому потенциалу и отклонения локальной спиновой температуры соответственно от их равновесных значений ζ и $\beta = 1/T$ (T – равновесная температура системы).

Используя операторные уравнения движения (6.355), построим выражение для оператора производства энтропии в линейном приближении по градиентам пространственных неоднородностей термодинамических сил и взаимодействию электронов с решеткой:

$$\dot{S}(t,0) = \delta\dot{S}(t,0) \simeq \Delta \int dx \{ I_{H_s}(x)\nabla\beta_s(x,t) - I_N(x)\beta\nabla\zeta(x,t) - \\ - \frac{1}{2} I_{S^+}(x)\nabla\eta^-(x,t) - \\ - \frac{1}{2} I_{S^-}(x)\nabla\eta^+(x,t) + \delta\beta_s(x,t)\dot{H}_{s(l)}(x) - \frac{1}{2}\eta^+(x,t)\dot{S}_l^-(x) - \frac{1}{2}\eta^-(x,t)\dot{S}_l^+(x)\}. \tag{6.359}$$

Разлагая квазиравновесное распределение $\rho_q(t,0) = \exp\{-S(t,0)\}$ по степеням $\delta S(t,0)$ легко найти линейную связь между отклонениями термодинамических координат и термодинамических сил от их равновесных значений:

$$\delta\langle H_s(x)\rangle^t = -\int dx' \{ \delta\beta_s(x',t)\,(H_s(x),\ H_s(x'))_0 - \\ - \beta\delta\zeta(x',t)\,(H_s(x),\ N(x'))_0 \},$$

$$\delta\langle N(x)\rangle^t = -\int dx' \{ \delta\beta_s(x',t)\,(N(x),\ H_s(x'))_0 - \\ - \beta\delta\zeta(x',t)\,(N(x),\ N(x'))_0 \},$$

$$\delta\left\langle S^{\pm}(x)\right\rangle^t = \left\langle S^{\pm}(x)\right\rangle^t = \frac{1}{2}\int dx' \eta^{\pm}(x',t)\,(S^{\pm}(x),\ S^{\mp}(x'))_0,$$

$$\delta\langle P_n\rangle^t = \langle P_n\rangle^t - \langle P_n\rangle_0, \qquad (A,\ B)_0 = \int_0^1 d\tau\ \mathrm{Sp}\{A\,\rho_0^{\tau}\,\Delta B\,\rho_0^{1-\tau}\}. \tag{6.360}$$

Переходя к фурье-компонентам по пространственным координатам, из формул (6.360) получаем

$$\delta \langle H_s(q)\rangle^t = -\delta\beta_s(q,t)\,(\hbar\omega_s)^2\, C_{zz}(q),$$
$$\left\langle S^{\pm}(q)\right\rangle^t = \frac{1}{2}\eta^{\pm}(q,t)\, C_{\pm\mp}(q), \tag{6.361}$$

где

$$C_{zz}(q) = (S^z(q),\, S^z(-q))_0 - \frac{(S^z(q),\, N(-q))_0\,(N(q),\, S^z(-q))_0}{(N(q),\, N(-q))_0},$$
$$C_{\pm\mp}(q) = (S^{\pm}(q),\, S^{\mp}(-q))_0. \tag{6.362}$$

Оператор производства энтропии (6.359) можно теперь переписать в форме линейного функционала от фурье-компонент отклонений термодинамических координат от их равновесных значений:

$$\dot{S}(t,0) = \Delta \int \frac{dq}{(2\pi)^3}\{\, (I^{\alpha}_{H_s}(-q) - I^{\alpha}_{N}(-q)\,\frac{(N(q),\, H_s(-q))_0}{(N(q),\, N(-q))_0})\times$$
$$\times\; iq^{\alpha}\frac{\delta \langle H_s(q)\rangle^t}{(\hbar\omega_s)^2 C_{zz}(q)} -$$
$$- I^{\alpha}_{S^+}(-q)\, iq^{\alpha}\frac{\langle S^-(q)\rangle^t}{C_{\mp}(q)} - I^{\alpha}_{S^-}(-q)\, iq^{\alpha}\frac{\langle S^+(q)\rangle^t}{C_{\pm}(q)} -$$
$$- \dot{H}_{s(l)}(-q)\frac{\delta \langle H_s(q)\rangle^t}{(\hbar\omega_s)^2 C_{zz}(q)} - \dot{S}^{+}_{l}(-q)\frac{\langle S^-(q)\rangle^t}{C_{\mp}(q)} - \dot{S}^{-}_{l}(-q)\frac{\langle S^+(q)\rangle^t}{C_{\pm}(q)}\,\}. \tag{6.363}$$

Неравновесный статистический оператор $\rho(t,0)$ в линейном приближении по отклонению от равновесия принимает вид

$$\rho(t,0) = \{1 - \int\limits_0^1 d\tau\rho_0^{\tau}\delta S(t,0)\rho_0^{-\tau} + \int\limits_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1}\int\limits_0^1 d\tau\rho_0^{\tau}\dot{S}(t+t_1,t_1)\rho_0^{-\tau}\}\rho_0, \tag{6.364}$$

где операторы $\delta S(t,0)$ и $\dot{S}(t,0)$ даются выражениями (6.358), (6.363). Теперь легко получить макроскопические уравнения движения для плотностей компонент спиновой намагниченности электронов проводимости, усредняя операторные уравнения движения (6.355) по (6.364). Имеем

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta m^z(x,t) = \frac{ig_s\mu_0}{2\hbar}\left\{h^-(x,t)m^+(x,t) - h^+(x,t)m^-(x,t) + \right.$$
$$+\frac{\partial}{\partial x^\alpha}\int dx' \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} D^{\alpha\beta}_{zz}(x-x',t_1)\frac{\partial}{\partial x'^\beta}\delta m^z(x',t+t_1) -$$
$$-\int dx' \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\nu_{zz}(x-x',t_1)\delta m^z(x',t+t_1), \quad (6.365)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}m^\pm(x,t) = \mp i\omega_s m^\pm(x,t) \pm \frac{ig_s\mu_0}{\hbar}\left\{h^\pm(x,t)m^z(x,t) - h^z(x,t)m^\pm(x,t)\right\} +$$
$$+\frac{\partial}{\partial x^\alpha}\int dx' \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1} D^{\alpha\beta}_{\pm\mp}(x-x',t_1)\frac{\partial}{\partial x'^\beta}m^\pm(x',t+t_1) -$$
$$-\int dx' \int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\varepsilon t_1}\nu_{\pm\mp}(x-x',t_1)m^\pm(x',t+t_1). \quad (6.366)$$

Здесь

$$g_s\mu_0\left\langle S^\alpha(x)\right\rangle^t = m^\alpha(x,t), \qquad g_s\mu_0\delta\left\langle S^z(x)\right\rangle^t = \delta m^z(x,t). \quad (6.367)$$

Итак, мы получили обобщенные уравнения Блоха (6.365), (6.366), которые описывают движение плотности спиновой намагниченности в магнитном поле $H + h(t)$, процессы диффузии спина и релаксацию за счет взаимодействия электронов с решеткой. При этом учитываются эффекты временной и пространственной дисперсии тензоров спиновой диффузии D и частот релаксации ν. Явные выражения для этих величин удобно привести в фурье-представлении:

$$m^\alpha(q,\omega) = \int dx \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-iqx+i\omega t} m^\alpha(x,t),$$
$$\delta m^z(q,\omega) = \int dx \int\limits_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-iqx+i\omega t}\,\delta m^z(x,t). \quad (6.368)$$

Совершая преобразование Фурье (6.368) по координатам и времени, запишем два последних члена уравнений (6.365) и (6.366) соответственно в следующем виде:

$$
\begin{aligned}
&-i\{\, q^\alpha\, q^\beta\, D^{\alpha\beta}_{zz} + \nu_{zz}(q,\omega)\,\}\delta m^z(q,\omega),\\
&-i\{\, q^\alpha\, q^\beta\, D^{\alpha\beta}_{\pm\mp} + \nu_{\pm\mp}(q,\omega)\,\}\delta m^\pm(q,\omega),
\end{aligned}
\tag{6.369}
$$

где

$$
D^{\alpha\beta}_{zz} = \frac{1}{C_{zz}(q)}\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{t_1(\varepsilon - i\omega)}\,\{\Big(I^\alpha_{S^z}(q)\,,\, I^\beta_{S^z}(-q,t_1)\Big)_0 -
$$

$$
-\Big(I^\alpha_{S^z}(q)\,,\, I^\beta_N(-q,t_1)\Big)_0\,\frac{(N(q)\,,\,S^z(-q))_0}{(N(q)\,,\,N(-q))_0}\,\},
\tag{6.370}
$$

$$
D^{\alpha\beta}_{\pm} = \frac{1}{C_{\pm}(q)}\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{t_1(\varepsilon - i\omega)}\;\Big(I^\alpha_{S^+}(q)\,,\, I^\beta_{S^-}(-q,t_1)\Big)_0,
\tag{6.371}
$$

$$
\nu_{zz}(q,\omega) = \frac{1}{C_{zz}(q)}\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{t_1(\varepsilon - i\omega)}\;\Big(\dot S^z_l(q)\,,\,\dot S^z_l(-q,t_1)\Big)_0,
\tag{6.372}
$$

$$
\nu_{\pm}(q,\omega) = \frac{1}{C_{\pm}(q)}\int\limits_{-\infty}^{0} dt_1 e^{t_1(\varepsilon - i\omega)}\;\Big(\dot S^+_l(q)\,,\,\dot S^-_l(-q,t_1)\Big)_0.
\tag{6.373}
$$

Коэффициенты $D^{\alpha\beta}_{\mp}$, $\nu_{\mp}(q,\omega)$ получаются, если в выражениях (6.371) и (6.373) операторы S^+ и S^- поменять местами. В этих формулах

$$
I^\beta_{S^\alpha}(q) = \frac{1}{m}\sum_j S^\alpha_j\{P^\beta_j,\, e^{-iqx_j}\},\qquad I^\alpha_N(q) = \frac{1}{m}\sum_j \{P^\beta_j,\, e^{-iqx_j}\},
$$

$$
\dot S^\alpha(q) = \frac{1}{i\hbar}\sum_j \{[S^\alpha_j, H_{el}],\, e^{-iqx_j}\},\qquad N(q) = \sum_j e^{-iqx_j},
$$

$$
S^\alpha(q) = \sum_j S^\alpha_j\, e^{-iqx_j}
\tag{6.374}
$$

суть фурье-образы величин (6.353), (6.356), (6.366). При выводе формул мы учли пространственную однородность невозмущенного состояния системы, приводящую к тому, что корреляционные функции типа $\langle A(q)B(q')\rangle_0$ отличны от нуля только при $\mathbf{q} = -\mathbf{q}$, а также известные правила отбора для корреляционных функций, содержащих компоненты операторов спина, например,

$$\left\langle S^z(q)\, S^{\pm}(-q)\right\rangle_0 = 0, \qquad \left\langle S^{\pm}(q)\, S^{\pm}(-q)\right\rangle_0 = 0,$$

которые вытекают из инвариантности оператора ρ_0 по отношению к вращениям вокруг оси z в спиновом пространстве.

Заметим, что корреляционные функции, описывающие диффузию и релаксацию продольных и поперечных компонент спина, вообще говоря, различны, что приводит к различию продольных и поперечных коэффициентов диффузии и времен релаксации электронов в сильных магнитных полях даже в изотропных системах.

Уравнения (6.365), (6.366) и формулы для кинетических коэффициентов этих уравнений (6.370) – (6.373) решают задачу макроскопического описания неравновесной спиновой системы в терминах средней плотности намагниченности.

Раскрывая корреляционные функции (6.372), (6.373) для различных механизмов рассеяния электронов, можно найти температурные и полевые зависимости кинетических коэффициентов как в классической области изменения напряженности магнитного поля, так и в квантующих магнитных полях [7]. При этом оказывается, что в классических магнитных полях частотная дисперсия $\nu_{\pm}(\omega)$ несущественна, а величины $\nu_{\pm}$ и ν_{zz} не зависят от напряженности магнитного поля. Эти результаты подтверждают качественные соображения Пайнса и Сликтера [198] о совпадении $\nu_{\pm}$ и ν_{zz} для спинов электронов проводимости в изотропных кристаллах.

Теория спиновой диффузии электронов проводимости

Приведем общие результаты, которые следуют из выражений (6.370) и (6.371) для тензора диффузии спина с учетом временной и пространственной дисперсии и найдем их связь с компонентами тензора электропроводности.

Рассмотрим частотную дисперсию коэффициентов диффузии спина.

Выражения (6.370) и (6.371) при $q = 0$ представим в виде

$$\frac{q^i\, q^k}{q^2}\, D^{ik}_{\alpha\beta} = \cos^2\vartheta_q\, D^{\|}_{\alpha\beta}(\omega) + \sin^2\vartheta_q D\perp^{ik}_{\alpha\beta}(\omega), \tag{6.375}$$

где ϑ – угол между вектором $\mathbf{q}$ и осью z. При этом коэффициенты диффузии продольного спина соответственно вдоль и поперек магнитного поля H равны

$$D^{zz}_{\|} = \frac{1}{C_{zz}} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\varepsilon - i\omega)} \{(I^z_{S^z}\,,\, I^z_{S^z}(t))_0 - (I^z_{S^z}\,,\, I^z_N(t))_0 \frac{(N\,,\, S^z)_0}{(N\,,\, N)_0} \}, \tag{6.376}$$

$$D^{zz}_{\perp} = \frac{1}{4C_{zz}} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\varepsilon - i\omega)} \{\big(I^+_{S^z}\,,\, I^-_{S^z}(t)\big)_0 + \big(I^-_{S^z}\,,\, I^+_N(t)\big)_0 - \\ - \frac{(N\,,\, S^z)_0}{(N\,,\, N)_0} [\big(I^+_{S^z}\,,\, I^-_N(t)\big)_0 + \big(I^-_{S^z}\,,\, I^+_N(t)\big)_0] \}. \tag{6.377}$$

Для коэффициентов диффузии поперечных компонент спина получаем аналогично

$$D^{\|}_{\pm} = \frac{1}{C_{\pm}} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\varepsilon - i\omega)}\ (I^z_{S^+}\,,\, I^z_{S^-}(t))_0\,, \tag{6.378}$$

$$D^{\pm}_{\perp} = \frac{1}{4C_{\pm}} \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\varepsilon - i\omega)} \{\big(I^+_{S^+}\,,\, I^-_{S^-}(t)\big)_0 + \big(I^-_{S^+}\,,\, I^+_{S^-}(t)\big)_0\}. \tag{6.379}$$

Корреляционные функции потоков в формулах (6.376) – (6.379) представляют собой фурье-компоненты функций Грина

$$G_{AA}(t) = \theta(-t)\, e^{\varepsilon t}(A,\, A(t))_0,$$

которые были рассмотрены в главе V. Ограничиваясь борновским приближением по взаимодействию с решеткой в выражении для массового оператора, получаем

$$D^{zz}_{\|} = \frac{1}{C_{zz}} \{ \frac{(I^z_{S^z}\,,\, I^z_{S^z})_0}{\nu^{zz}_{zz}(\omega) - i\omega} - \frac{(I^z_{S^z}\,,\, I^z_N)_0}{\nu^{zz}_{zz} - i\omega} \frac{(N\,,\, S^z)_0}{(N\,,\, N)_0} \}, \tag{6.380}$$

$$D_{\perp}^{zz}(\omega) = \frac{1}{4C_{zz}}\{\frac{\left(I_{S^z}^{+}\,,\,I_{S^z}^{-}\right)_0}{\nu_{zz}^{+-}(\omega)-i(\omega-\omega_0)}+\frac{\left(I_{S^z}^{-}\,,\,I_{S^z}^{+}\right)_0}{\nu_{zz}^{-+}(\omega)-i(\omega+\omega_0)}-$$
$$-\frac{(N\,,\,S^z)_0}{(N\,,\,N)_0}[\frac{\left(I_{S^z}^{+}\,,\,I_{N}^{-}\right)_0}{\nu_{z0}^{+-}(\omega)-i(\omega-\omega_0)}+\frac{\left(I_{S^z}^{-}\,,\,I_{N}^{+}\right)_0}{\nu_{z0}^{-+}(\omega)-i(\omega+\omega_0)}]\}, \quad (6.381)$$

$$D_{\pm}^{\parallel}(\omega) = \frac{1}{C_{\pm}}\frac{(I_{S^+}^{z}\,,\,I_{S^-}^{z})_0}{\nu_{+-}^{zz}(\omega)-i(\omega-\omega_s)}, \quad (6.382)$$

$$D_{\perp}^{\pm}(\omega) = \frac{1}{4C_{\pm}}\{\frac{(I_{S^+}^{+},\,I_{S^-}^{-})_0}{\nu_{+-}^{+-}(\omega)-i(\omega-\omega_0-\omega_s)}+\frac{(I_{S^+}^{-},\,I_{S^-}^{+})_0}{\nu_{+-}^{-+}(\omega)-i(\omega+\omega_0-\omega_s)}\}. \quad (6.383)$$

Здесь

$$\nu_{\delta\gamma}^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{(I_{S^\delta}^{\alpha},\,I_{\gamma}^{\beta})_0} Re\int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\varepsilon-i\omega)}\,\left(\dot{I}_{S^{\delta}(v)}^{\alpha}\,\dot{I}_{S^{\gamma}(v)}^{\beta}(t)\right)_0. \quad (6.384)$$

При записи выражений (6.380) – (6.384) мы пренебрегли малыми смещениями частоты за счет взаимодействия электронов с решеткой.

Формулы (6.380) – (6.384) дают возможность вычислить коэффициенты диффузии как поперечного $D_{\pm}^{\parallel,\perp}(\omega)$, так и продольного $D_{zz}^{\parallel,\perp}(\omega)$ спина при любой статистике электронов. Заметим, что в литературе известны выражения для компонент тензора диффузии поперечного спина в случае вырожденных распределений электронов проводимости [199, 115].

Рассмотрим формулы (6.380) – (6.384) в случае неквантующих магнитных полей. Вычисляя корреляционные функции $(A\,A^{+})_0$, получаем

$$(I_{S^z}^{+},\,I_{S^z}^{-})_0 = (I_{S^+}^{+},\,I_{S^-}^{-})_0 = (I_{S^+}^{z},\,I_{S^-}^{z})_0 = (I_{S^z}^{z},\,I_{S^z}^{z})_0 = \frac{n_0}{2m},$$

где n_0 – концентрация электронов проводимости.

$$C_{+-} = 2C_{zz} = \frac{n_0}{4}\frac{F_{-1/2}(\zeta/T)}{F_{1/2}(\zeta/T)},$$

где $F_m(x)$– интегралы Ферми. Выражение $\nu_{\delta\gamma}^{\alpha\beta}$, как показывают прямые вычисления, точно совпадает с известной формулой для частоты релаксации ν электронного импульса [166].

Таким образом, для коэффициентов спиновой диффузии окончательно имеем

$$D_{\|}^{zz} = D_0 \frac{\nu}{\nu - i\omega}; \qquad D_{\pm}^{\|}(\omega) = D_0 \frac{\nu}{\nu - i(\omega - \omega_s)},$$
$$D_{\perp}^{zz}(\omega) = D_0 \frac{\nu}{2} \{ \frac{1}{\nu - i(\omega - \omega_0)} + \frac{1}{\nu - i(\omega + \omega_0)} \},$$
$$D_{\perp}^{\pm}(\omega) = D_0 \frac{\nu}{2} \{ \frac{1}{\nu - i(\omega - \omega_0 - \omega_s)} + \frac{1}{\nu - i(\omega + \omega_0 - \omega_s)} \},$$
$$D_0 = \frac{2T}{\nu m} \frac{F_{1/2}(\zeta/T)}{F_{-1/2}(\zeta/T)}. \qquad (6.385)$$

Заметим, что выражения для коэффициентов диффузии поперечного спина в случае вырожденных электронов проводимости металлов ($D_0 = 2\zeta/(3m\nu)$) совпадают с формулами, полученными в работе [199], если в последних пренебречь ферми-жидкостными эффектами.

Учтем теперь пространственную зависимость продольного и поперечного тензоров диффузии спина от волнового вектора $\mathbf{q}$, которая является существенной в области аномального скин-эффекта. Будем считать q малым в смысле $q \ll (m\bar{\varepsilon}/\hbar^2)^{1/2}$ ($\bar{\varepsilon}$ – средняя энергия электрона) и раскроем корреляционные функции операторов потока импульса и плотности в формулах (6.370) – (6.373) в предположении, что корреляционные функции затухают во времени на временах порядка $1/\nu$, где ν не зависит от $\mathbf{q}$ и ω. В этом случае компоненты тензора спиновой диффузии можно выразить через компоненты тензора электропроводности $\sigma^{ik}(\omega)$, который в наших обозначениях имеет вид

$$\sigma^{ik}(q, \omega) = \frac{e^2}{T} \int_{-\infty}^{0} dt\, e^{t(\varepsilon - i\omega)} \, \left(I_N^i(q),\, I_N^k(-q, t) \right)_0 . \qquad (6.386)$$

Ограничиваясь рассмотрением неквантующих магнитных полей, в нулевом приближении по параметрам

$$\left(\frac{\hbar\omega_s}{\bar{\varepsilon}} \right)^2 \ll 1, \qquad \left(\frac{\hbar^2 q^2}{m\,\bar{\varepsilon}} \right)^{1/2} \ll 1$$

для тензоров спиновой диффузии с выражением для тензора электропроводности (6.386) имеем

$$D_{ik}^{zz}(q,\omega) = \frac{T}{4e^2 C_{zz}(q)}\,\sigma^{ik}(q,\omega) = \frac{2T}{n_0 e^2}\,\frac{F_{1/2}(\zeta/T)}{F_{-1/2}(\zeta/T)}\,\sigma^{ik}(q,\omega),$$

$$D_{ik}^{+-}(q,\omega) = \frac{T}{2e^2 C_{+-}(q)}\,\sigma^{ik}(q,\omega-\omega_s) = \frac{2T}{n_0 e^2}\,\frac{F_{1/2}(\zeta/T)}{F_{-1/2}(\zeta/T)}\,\sigma^{ik}(q,\omega-\omega_s). \tag{6.387}$$

Таким образом, тензор диффузии продольного спина в рассматриваемом случае пропорционален тензору электропроводности, взятому при тех же значениях ω и $\mathbf{q}$, а тензор диффузии поперечного спина пропорционален тензору электропроводности на смещенной частоте $\omega-\omega_s$. Эти соотношения позволяют использовать для изучения диффузии спинов электронов проводимости хорошо разработанную теорию пространственной дисперсии тензора электропроводности.

Термоэлектрические коэффициенты ферромагнитного металла

Существенная особенность явлений переноса в ферромагнитном проводящем кристалле вблизи температуры Кюри T_c состоит в наличии дополнительного механизма рассеяния электронов проводимости, обусловленного флуктуациями в подсистеме локализованных спинов. Характеристики такого рассеяния определяются поведением динамической корреляционной функции спинов $g_k(\omega)$ при значениях импульса k порядка среднего электронного импульса и частоты ω порядка средней энергии передачи в актах неупругого рассеяния. Существует обширная литература, посвященная вычислению электропроводности таких систем вблизи T_c в статическом приближении (см., например [133, 157]), где показано, что главные члены в зависящей от температуры части электрического сопротивления ведут себя как средняя энергия локализованных спинов. Учет неупругости рассеяния при вычислении сопротивления не меняет характера имеющейся аномалии при $T \sim T_c$, тем не менее неупругие поправки к кинетическим коэффициентам при рассеянии на спиновых флуктуациях могут быть заметны при $T > T_c$ [144].

Рассмотрим вычисление термоэлектрических коэффициентов ферромагнитного металла в области $T \geq T_c$ с учетом рассеяния электронов проводимости на спиновых флуктуациях; неупругость полагается малой в смысле $\hbar\omega_{\bar{k}}/\bar{\varepsilon} \ll 1$, $\hbar\bar{k}$, $\bar{\varepsilon}$ – средний импульс и средняя энергия электронов проводимости [73].

Для вычисления средних потоков заряда $\mathbf{i}$ и тепла $\mathbf{w}$, возникающих в системе под действием эффективного электрического поля

$$\mathbf{E}' = -\nabla(\varphi + \zeta/e)$$

и градиентов температуры ∇T, где e и ζ – заряд и химический потенциал электронов, а $\nabla\varphi$ – однородное внешнее электрическое поле, воспользуемся формулами Кубо – Мори [174, 192] в следующем виде:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{i} \\ \mathbf{w} \end{pmatrix} = \frac{1}{V}\hat{R}\begin{pmatrix} \beta\mathbf{E}' \\ \nabla\beta \end{pmatrix}; \quad \hat{R} = (J,\, J^{+})^{0}, \tag{6.388}$$

где J – двухкомпонентный оператор потока (вектор-столбец), причем $J_1 = J_e$ и $J_2 = W$, J_e и W – операторы потока заряда и тепла соответственно; J^{+} – эрмитово сопряженный оператор (вектор-строка); $\hat{R}$ – матрица 2×2 с компонентами

$$R_{kl} = (J_k,\, J_l^{+})^{0} \equiv \int\limits_{-\infty}^{0} dt\, e^{\varepsilon t}(J_k,\, J_l^{+}(t)), \tag{6.389}$$

(верхний индекс "0"соответствует нулевой частоте динамического коррелятора);

$$(A,\, B^{+}) = \int\limits_{0}^{1} d\tau\, \left\langle \Delta A\, \Delta B^{+}(i\hbar\beta\tau) \right\rangle, \qquad \Delta A = A - \langle A \rangle,$$

$$A(t) = e^{itL}A = e^{itH/\hbar}\, A\, e^{-itH/\hbar}. \tag{6.390}$$

Скобки $\langle \ldots \rangle$ означают усреднение по равновесному распределению системы с гамильтонианом H (широкозонная s-d-модель):

$$H = H_0 + H';$$

$$H_0 = H_e + H_d + H_l, \quad H' = H_{sd} + H_{el}, \quad H_e = \sum_{p\sigma} \varepsilon_p\, a^{+}_{p\sigma} a_{p\sigma};$$

$$H_d = -\frac{1}{2N}\sum_{q} \mathbf{S}_{-\mathbf{q}}\, \mathbf{S}_{\mathbf{q}}\, J(\mathbf{q}); \quad H_{sd} = -\frac{I}{N}\sum_{q} \mathbf{S}_{-\mathbf{q}}\, \mathbf{s}_{\mathbf{q}};$$

$$\mathbf{S}_{\mathbf{q}} = \sum_{n} e^{i\mathbf{q}\mathbf{X}_n}\, \mathbf{S}_n; \quad \mathbf{s}_{\mathbf{q}} = \sum_{pq\sigma\sigma'} \mathbf{s}_{\sigma'\sigma} a^{+}_{p+q,\sigma'} a_{p,\sigma}. \tag{6.391}$$

Здесь $a^+_{p\sigma}, a_{p\sigma}$ – ферми-операторы электронов в состояниях с энергией $\varepsilon_p = h^2p^2/2m$ импульсом hp и спином σ; m – масса электрона; $\mathbf{s_q}$ и $\mathbf{S_q}$ – фурье-компоненты плотности спинов электронов проводимости и локализованных электронов; I и J_q – интегралы s-d- и d-d- обмена; $s_{\sigma'\sigma}$ – матричные элементы одноэлектронного спинового оператора; $\mathbf{S}_n$ – спиновый оператор, локализованный в узле $\mathbf{X}_n$; N - число узлов решетки объема- V (решетка считается простой кубической). H_0 – гамильтониан свободных подсистем электронов проводимости (H_e), локализованных спинов (H_d) и решетки (H_l); H_{sd} и H_{el} – взаимодействие электронов с d- и l - подсистемами соответственно. В случае металлов $\zeta \gg I > J$. Поэтому основной вклад в поток тепла вносят электроны проводимости, а для вычисления релаксационных частот можно пользоваться теорией возмущений по I/ζ. Внешнее магнитное поле положено равным нулю.

Как показано выше, матрицу $\hat{R}$ в общем случае можно представить в виде [66]:

$$\hat{R} = \hat{T}^{-1}\hat{X}, \qquad \hat{X} = (J,\, J^+);$$
$$\hat{T} = \{(\dot{J},\, \dot{J}^+)^0 - (\dot{J},\, J^+)^0 - \frac{1}{(J,\, J^+)^0}(J,\, \dot{J}^+)^0\}\frac{1}{(J,\, J^+)^0};$$
$$\dot{J} = iLJ \equiv \frac{1}{i\hbar}[J,\, H]. \tag{6.392}$$

Матрицу статических корреляторов потоков $\hat{X}$ и $\hat{T}$ транспортную матрицу мы будем вычислять в неисчезающем приближении по взаимодействиям H'. Имеем

$$\hat{X} \simeq (J,\, J^+)_0;$$
$$\hat{T} \simeq (\dot{J},\, \dot{J}^+)^0_0 \frac{1}{(J,\, J^+)^0} \equiv \Gamma. \tag{6.393}$$

Как обычно, скобки $(A,\, B^+)_0$ означают корреляционные функции, в которых гамильтониан H заменен на H_0; $\hat{\Gamma}$ – матрица релаксационных частот, описывающая совместную релаксацию связанной системы потоков заряда и тепла. Имеем

$$\mathbf{J}_1 = \mathbf{J}_e = \frac{eh}{m}\sum_{p,\sigma}\mathbf{p}\, a^+_{p\sigma}a_{p\sigma}\,;$$
$$\mathbf{J}_2 = \mathbf{W}_e + \mathbf{W}' = \frac{h}{m}\sum_{p,\sigma}\mathbf{p}(\varepsilon_p - \zeta)\, a^+_{p\sigma}a_{p\sigma} + \mathbf{W}', \tag{6.394}$$

где $\mathbf{W}_e$ – поток тепла свободных электронов; $\mathbf{W}'$ – поток энергии, возникающий от взаимодействий H' и имеющий первый порядок малости по константам взаимодействия, деленным на ζ. Нетрудно показать, что поток $\mathbf{W}'$ не вносит вклада в частоты релаксации борновского приближения. В результате выражение для матрицы релаксационных частот можно представить в виде

$$\hat{\Gamma} = \frac{1}{(1-b)} \begin{vmatrix} \gamma_{11} - b\gamma_{12} & \frac{X_{12}}{X_{22}}(\gamma_{12} - \gamma_{11}) \\ \frac{X_{21}}{X_{11}}(\gamma_{21} - \gamma_{22}) & (\gamma_{22} - b\gamma_{21}) \end{vmatrix}, \tag{6.395}$$

где

$$\gamma_{ik} = \frac{(iL'J_i,\, iL'J_k^+)_0^0}{(J_i,\, J_k^+)_0}, \qquad b = \frac{X_{21}\,X_{12}}{X_{11}\,X_{22}},$$
$$X_{ik} = X_{ki}, \qquad \gamma_{ik} = \gamma_{ki}. \tag{6.396}$$

Компоненты матрицы $\hat{X}$ в пренебрежении взаимодействиями H' равны:

$$X_{11} = (J_e,\, J_e^+)_0 = \frac{n_0 e^2}{m} TV, \quad X_{22} = (W_e,\, W_e^+)_0 = \frac{\pi^2 n_0}{3m} T^3 V,$$
$$X_{21} = X_{12} = (J_e,\, W_e^+)_0 = \frac{\pi^2 e n_0}{2m} T^3 V/\zeta, \tag{6.397}$$

так что $b \simeq 3/4\pi^2(T/\zeta)^2 \ll 1; n_0$ – объемная концентрация электронов проводимости.

В нулевом приближении по параметру b матрица R принимает вид

$$\hat{R} = \frac{1}{\hat{T}}\hat{X} \simeq \frac{1}{\hat{\Gamma}}\hat{X} \begin{vmatrix} \frac{X_{11}}{\gamma_{11}} & \frac{X_{12}(\gamma_{11}+\gamma_{22}-\gamma_{12})}{\gamma_{11}\gamma_{22}} \\ \frac{X_{21}(\gamma_{11}+\gamma_{22}-\gamma_{21})}{\gamma_{11}\gamma_{22}} & \frac{X_{22}}{\gamma_{22}} \end{vmatrix}. \tag{6.398}$$

Отсюда для электропроводности σ, коэффициента термодиффузии λ, диффузионной теплопроводности η и теплопроводности χ, определяемых формулами

$$\mathbf{i} = \sigma\mathbf{E}' - \lambda\nabla T, \qquad \mathbf{w} = \eta\mathbf{E}' - \chi\nabla T, \tag{6.399}$$

получаем

$$\sigma = \frac{n_0 e^2}{m\gamma_{11}}, \qquad \chi = \frac{\pi^2 n_0 T}{3m\gamma_{22}}, \qquad \lambda = \frac{\pi^2 e n_0 T(\gamma_{11} + \gamma_{22} - \gamma_{12})}{2m\zeta\gamma_{11}\gamma_{22}},$$
$$\eta = \lambda T, \qquad \frac{\chi}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3e^2}\frac{\gamma_{11}}{\gamma_{22}}. \tag{6.400}$$

Используя явные выражения в (6.394) для потоков заряда и тепла, найдем операторы $iL'J$ для s-d- взаимодействия и далее переходя к формулам (6.396), после несложных вычислений получаем окончательно выражения для коэффициентов γ_{ik}:

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ik}^c + \gamma_{ik}^n, \quad \gamma_{ik}^c = \frac{I^2 a^3 m}{16\pi^3 n_0 h}\,[A_{ik} - \frac{|u|}{T} a^2 k_F^6 C_{ik}],$$

$$A_{11} = A_{22} = N^{-1}\int\limits_0^{2k_F} dk\, k^3\, g_k, \qquad A_{12} = A_{21} = \frac{16}{3N} K_F^4\, g_{2k_F};$$

$$C_{11} \simeq 0,2, \qquad C_{22} \simeq 0,05, \qquad C_{12} = C_{21} \simeq 0,1,$$

$$g_k(\omega) = (S_k^+,\, S_{-k}^-)_0^\omega = \int\limits_{-\infty}^0 dt\, e^{(\varepsilon - i\omega)t}\,(S_k^+,\, S_{-k}^-(t))_0. \tag{6.401}$$

Здесь a – постоянная решетки, hk_F – импульс на поверхности Ферми. γ_{ik}^n – частоты релаксации, обусловленные взаимодействиями H_{el} (рассеяние на фононах и примесях, не имеющие аномалий вблизи T_c).

Первые слагаемые в фигурной скобке формулы (6.401) определяют вклад упругого рассеяния в кинетические коэффициенты (6.400), а вторые – поправки к ним за счет неупругого рассеяния.

Рассмотрим формулу (6.401) в случае упругого рассеяния. Имеем $\gamma_{11} = \gamma_{22}$, так что согласно формулам (6.400) выполняется закон Видемана–Франца. $\gamma_{12} = \gamma_{21} \sim g_{2k_F}$, т.е. эти релаксационные частоты выражаются непосредственно через статический коррелятор спинов при значении импульса $2k_F$. Впервые этот факт был установлен в работе [209], с ним были связаны надежды на прямое измерение этой корреляционной функции по данным термоэдс Q. Согласно формулам (6.400), (6.401) в упругом пределе

$$Q = \frac{\lambda}{\sigma} = \frac{\pi^2 T}{2e\zeta}\left(2 - \frac{\gamma_{12}}{\gamma_{11}}\right) \overset{\gamma^n=0}{\longrightarrow} \frac{\pi^2 T}{e\zeta}\{1 - \frac{8}{3} k_F^4 g_{2k_F} \Big/ \int\limits_0^{2k_F} k^2 g_k\, dk\,\}. \tag{6.402}$$

Заметим, что ранее величина Q вблизи T_c вычислялась в работе [144], причем полученный в ней результат не совпадает с формулой (6.401), несмотря на то, что авторы также использовали в своих расчетах корреляционные функции R_{kl}. Причина несовпадения результатов состоит в том, что в работе [144] принята схема независимой релаксации макропеременных $\delta \langle J_e \rangle$ и $\delta \langle W_e \rangle$, в то время как наше представление (6.392) матрицы соответствует совместной релаксации макропеременных.

Таким образом, представление совместной или независимой релаксации корреляционных функций R_{kl} приводит к совершенно разным формулам для $R_{12} = R_{21}$ и как следствие к несовпадающим выражениям для термоэдс. Заметим, однако, что схема совместной релаксации в упругом пределе соответствует хорошо известному методу моментов решения кинетического уравнения для электронной функции распределения (формулы (6.388) и (6.392) в упругом пределе есть не что иное, как формально точное решение связанной системы уравнений для первого и третьего моментов электронного распределения в импульсном пространстве). Вследствие этого выражение (6.402) упругого предела должно получаться из кинетического уравнения в приближении упругого рассеяния. Мотт и Джонс [194] установили, что в этом случае

$$Q = Q_{MD} = -(\pi^2 T/3e)\,(\partial/\partial\zeta)\,\ln\rho. \tag{6.403}$$

Именно этот результат также следует из формулы (6.402) в отличие от работы [209]. Это означает, что правильные выражения для кинетических коэффициентов можно получить только в схеме совместной релаксации корреляционных функций R_{kl}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод неравновесного статистического оператора является, по нашему мнению, одной из наиболее мощных теоретических схем решения конкретных задач теории необратимых процессов. Привлекательной стороной этого метода является то обстоятельство, что он органическим образом включает в себя понятия и общий математический формализм неравновесной феноменологической термодинамики. Поэтому обобщенные кинетические уравнения для огрубленных макроскопических переменных, по существу, сохраняют структуру феноменологических уравнений. Это часто позволяет оперировать с неравновесными системами в условиях неполной информации о их гамильтониане.

Существование различных эквивалентных представлений для неравновесного статистического оператора и большого числа общих соотношений между макроскопическими переменными позволяет выбрать при решении конкретных задач наиболее удобную модификацию метода. В схеме неравновесного статистического оператора просто решаются многие задачи, путь решения которых в рамках других методов неясен или достаточно сложен. В этом смысле техника неравновесного статистического оператора приводит к такой же стандартизации решений задач неравновесной статистической механики, как существующие методы аналитической механики в решении задач механических. Если уравнения механики полностью определяются заданием гамильтонианов системы, то уравнения теории неравновесных процессов в методе неравновесного статистического оператора полностью определяются заданием двух операторов – гамильтониана и оператора энтропии системы.

Принятый в технике неравновесного статистического оператора способ введения бесконечно малых источников в уравнениях Лиувилля, снимающих вырождение решений этих уравнений по отношению к операции отражения времени, может быть применен не только на уровне уравнения движения для полного статистического оператора системы. Иерархия характеристических времен релаксации для различных неравновесных корреляций позволяет переходить по мере увеличения интересующих нас временных масштабов от уравнения Лиувилля к уравнениям движения для все более огрубленных макроскопических характеристик системы, и на любом из этих этапов можно ввести бесконечно малые источники в соответствующих уравнениях.

Список литературы

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. 551с.

2. Абуладзе Л.Д., Буишвили Л.Л., Калашников В.П. Влияние фононного разогрева на резонансное изменение подвижности при насыщении ЭПР// ФТТ, 1965. Т.13. С.1981–1989.

3. Александров И.В. Теория магнитной релаксации. Релаксация в жидких и твердых неметаллических парамагнетиках. М.: Наука, 1975. 399 с.

4. Афанасьева–Эренфест Т.А.// Журн. прикл. физики, 1928. Т.5, вып.3. С.13–19.

5. Ахиезер А.И., Берестецкий В.Б. Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1953. 623 с.

6. Биккин Х.М., Влахов Й.П., Калашников В.П.// ФТТ, 1973. Т.15. С.2791–2803.

7. Биккин Х.М., Калашников В.П. Теория парамагнитного резонанса и релаксации электронов проводимости в квантующих магнитных полях// ТМФ, 1971. Т.7. С.79-94.

8. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М;Л.: Гостехиздат, 1946.120 с.

9. Боголюбов Н.Н. Квазисредние в задачах статистической механики // Избр. тр. Киев, 1971. Т.3. С.174.

10. Боголюбов Н.Н. К вопросу о модельном гамильтониане в теории сверхпроводимости// Избр. тр. Киев, 1971. Т.3. С.110.

11. Боголюбов Н.Н.// Physica, 1960. Suppl., V.26. P.1–13.

12. Боголюбов Н.Н.(мл.) Модельные гамильтонианы в задачах статистической механики. М.: Наука, 1975. 295 с.

13. Боголюбов Н.Н.// ЖЭТФ, 1946. Т.16. С.691–703.

14. Боголюбов Н.Н. Избранные труды. В 3 т. Киев, Наук. думка: 1970.

15. Боголюбов Н.Н., Митропольский Ю.Ф. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний. М.: Гостехиздат, 1955. 448 с.

16. Бонч-Бруевич В.Л., Тябликов С.В. Метод функций Грина в статистической механике. М.: Физматгиз, 1961. 312 с.

17. Боголюбов Н. Н., Тябликов С.В.// ДАН СССР, 1959. Т.126. С.53–58.

18. Боголюбов Н.Н., Ширков Д.В. Введение в теорию квантованных полей. М.: Наука, 1984. 597 с.

19. Больцман Л. Лекции по теории газов: Пер. с нем. М.: Изд-во техн. теор. лит., 1953. 554 с.

20. Гихман И. И.,Скороход А.В., Ядренко М.И. Теория вероятности и математическая статистика. Киев: Высш. шк. 1979. 404 с.

21. Владимиров В.С. Уравнения математической физики. М.: Физматгиз, 1981. 512 с.

22. Вигнер Е. Этюды о симметрии: Пер. с англ. М.: Мир, 1971. 318 с.

23. Гантмахер В.Ф., Левинсон И.Б. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. М.: Наука, 1984. 351 с.

24. Гиббс Дж. Основные принципы статистической механики: Пер. с англ. М.: Гостехиздат, 1946. 204 с.

25. Голдбергер М., Ватсон К. Теория столкновений: Пер. с англ. М.: Мир, 1967. 246 с.

26. Гольдман М. Спиновая температура и ЯМР в твердых телах: Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 342 с.

27. Голдстейн Г. Классическая механика: Пер. с англ. М.: Гостехиздат, 1957. 408 с.

28. Гуревич Л.Э., Гасымов Т.М.// ФТТ, 1967. Т.9. С.106–117.

29. Гуревич Л.Э., Фирсов Ю.А.// ЖЭТФ, 1961. Т.40. С.199–211.

30. Гуревич Л.Э., Эфрос А.Л.// ЖЭТФ, 1966. Т.41. С.1978–1983.

31. Гуров К.П. Основания кинетической теории. Метод Н.Н. Боголюбова. М.: Наука, 1966. 351 с.

32. Давыдов А.С. Квантовая механика. М.: Наука, 1973. 703 с.

33. Джеффрис К. Динамическая поляризация ядер: Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 170 с.

34. Диткин В.А., Прудников А.П. Интегральные преобразования и операционное исчисление. М.: Физматгиз, 1961. 524 с.

35. Займан Дж. Электроны и фононы: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 488 с.

36. Зайцев А.Н., Звездин А.К.// ЖЭТФ, 1968. Т. 55. С.966–974.

37. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 415 с.

38. Зубарев Д.Н. Статистические операторы для неравновесных систем// ДАН СССР, 1961. Т. 140. С.92–98.

39. Зубарев Д.Н. Двухвременные функции Грина в статистической физике// УФН, 1960. Т.71. С.71–93.

40. Зубарев Д.Н, Калашников В.П. Экстремальные свойства неравновесного статистического оператора// ТМФ, 1969. Т.1. С.137–150.

41. Зубарев Д.Н., Калашников В.П. Дубна: ОИЯИ, 1971. Препринт Р4-5580.

42. Зубарев Д.Н., Калашников В.П. Построение статистических операторов для неравновесных процессов// ТМФ, 1970. Т.3. С.126–134.

43. Зубарев Д.Н. Граничные условия для статистических операторов в теории неравновесных процессов и квазисредние// ТМФ, 1970. Т.3. С.276–286.

44. Зубарев Д.Н., Калашников В.П. Теория возмущений и интегральные уравнения для неравновесных статистических операторов// ТМФ, 1970. Т.5. С.406–416.

45. Зубарев Д.Н., Калашников В.П. Эквивалентность некоторых методов в статистической механике необратимых процессов// ТМФ, 1971. Т.7. С.372–393.

46. Зубарев Д.Н., Калашников В.П. Вывод необратимого во времени обобщенного основного кинетического уравнения. Дубна: ОИЯИ, Препринт Р4-Р5658. 1971. С.3–31.

47. Зырянов П.С.// ФТТ, 1963. Т.5. С.3011–3018.

48. Зырянов П.С., Талуц Г.Г.// ЖЭТФ, 1965. Т.49. С.1942–1948.

49. Зырянов П.С., Силин В.П.// ЖЭТФ, 1964. Т.46. С.537–543.

50. Зырянов П.С., Калашников В.П.// ФММ, 1964. Т.18. С.166–173.

51. Зырянов П.С., Окулов В.И.// ФТТ, 1965. Т.7. С.1749–1852.

52. Исихара А. Статистическая физика: Пер. с англ.. М.: Мир, 1973. 471 с.

53. Изюмов Ю.А., Кассан-Оглы Ф.А., Скрябин Ю.Н., Полевые методы в теории ферромагнетизма. М.: Наука, 1974. 223 с.

54. Влахов Й.П., Калашников В.П. Дубна: ОИЯИ, 1976. Препринт Р17-7709.

55. Казаринов Р.Ф., Скобов В.Г. // ЖЭТФ, 1962. Т.42. С.1047–1053.

56. Каданов Л., Бейм Г. Квантовая статистическая механика. М.: Мир, 1964. 320 с.

57. Калашников В.П.// ФММ, 1964. Т.17. С.651–663.

58. Калашников В.П.// ФТТ, 1966. Т.8. С.2130–2142.

59. Калашников В.П.// ФТТ, 1964. Т.6. С.2435–2447.

60. Калашников В.П. Функции Грина и адмиттансы неравновесных систем в квазилинейном приближении// ТМФ, 1971. Т.9. С.406–417.

61. Калашников В.П. Отклик на механическое возмущение и Функции Грина для неравновесных систем // ТМФ, 1971. Т.9. С.94–108.

62. Калашников В.П. Новый метод вычисления магнитной восприимчивости в теории линейного отклика// ДАН СССР, 1974. Т.219. С.59–62.

63. Калашников В.П. Неравновесный статистический оператор в кинетике необратимых процессов с малой передачей энергии// ДАН СССР, 1969. Т.186. С.803–806.

64. Калашников В.П. Новый подход к вычислению временных корреляционных функций и обобщенная теорема Вика// ДАН СССР, 1978. Т.239. С.1089–1092.

65. Калашников В.П. Отклик неравновесной системы на термическое возмущение// ТМФ, 1972. Т.11. С.117–126.

66. Калашников В.П. Линейные релаксационные уравнения в методе неравновесного статистического оператора// ТМФ, 1978. Т.34. С.412–425.

67. Калашников В.П. Уравнения движения, функции Грина и термодинамические соотношения в теориях линейной релаксации с различными наборами макроскопических переменных// ТМФ, 1978. Т.35. С.127–138.

68. Калашников В.П. Кинетика горячих электронов в квантующем магнитном поле. Приближение эффективных параметров// ТМФ, 1970. Т.5. С.293–309.

69. Калашников В.П. Кинетика горячих электронов в квантующих магнитных полях. Диффузионное приближение// ТМФ, 1971. Т.6. С.279–293.

70. Калашников В.П. Динамическая теория изотермического отклика на механическое возмущение и функции Грина// Дубна: ОИЯИ. 1974. Препринт Р4-7803.

71. Калашников В.П. Метод неравновесного статистического оператора в теории горячих электронов// Киев, 1968. Препринт ИТФ-68–79.

72. Калашников В.П., Ауслендер М.И. Макроскопические уравнения динамики магнетиков. Линейные неравновесные процессы// ФММ, 1977. Т.44. С.710–726.

73. Калашников В.П., Ауслендер М.И., Карягин В.В. Термоэлектрические коэффициенты ферромагнитного металла вблизи температуры Кюри// ФММ, 1980. Т.50. С.688–695.

74. Калашников В.П., Биккин Х.М. Роль процессов упругого рассеяния в резонансном изменении кинетической температуры электронов проводимости при насыщении ЭПР// ФТТ, 1972. Т.14. С.1814–1816.

75. Калашников В.П., Влахов Й. П. Дубна, ОИЯИ., 1976. Препринт Р17-9544.

76. Калашников В.П., Ляпилин И.И. Взаимодействие электронов проводимости с внешним электромагнитным полем в калибровочно инвариантной теории комбинированного резонанса// ТМФ, 1974. Т.18. С.108–120.

77. Калашников В.П., Ляпилин И.И. Нелинейная теория комбинированного резонанса и поляризация ядер в полупроводниках с решеткой CdS// ТМФ, 1974. Т.18. С.273–285.

78. Калашников В.П., Ляпилин И.И. Резонансное изменение кинетических коэффициентов при насыщении комбинированных переходов// ФТП, 1975. Т.9. С.1405–1407.

79. Карягин В.В., Ляпилин И.И., Дякин В.В. Термоэдс увлечения 2D электронного газа в квантующзем магнитном поле// ЖЭТФ, 1988. Т.94. С.216–224.

80. Карягин В.В., Ляпилин И.И., Дякин В.В. Термоэдс увлечения 2D электронного газа гетероструктуры GaAs-GaAlAs// ФТП, 1988. Т.22. С.1503–1506.

81. Кац М. Вероятность и смежные вопросы в физике: Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 407 с.

82. Келдыш Л.В.// ЖЭТФ, 1964. Т.47. С.1515–11526.

83. Кемпфер Ф. Основные положения квантовой механики: Пер. с англ. М.: Мир, 1967. 391 с.

84. Климонтович Ю.Л. Кинетические уравнения для неидеального газа и неидеальной плазмы. М.: Наука, 1975. 352 с.

85. Крылов Н.М. и Боголюбов Н.Н.// Записки кафедры математики и физики института механики АН УССР, 1939. Т.4. С.5–12.

86. Коган Ш.М.// ФТТ, 1962. Т.4. С.2474–2482.

87. Конуэл Э. Кинетические свойства полупроводников в сильных электрических полях: Пер. с англ. М.: Мир, 1970. 384 с.

88. Крылов Н.М., Боголюбов Н.Н. Введение в нелинейную механику. Киев: Изд-во АН УССР, 1937.

89. Курош А.Г. Курс высшей алгебры. М.: Наука, 1973. 399 с.

90. Лавреньтев В.А., Шабат Б.В. Методы теории функций комплексного переменного. М.: Наука, 1973. 736 с.

91. Ландау Л.Д.// ЖЭТФ, 1937. Т.7. С.203–213.

92. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 583 с.

93. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1963. 702 с.

94. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983. 416 с.

95. Montroll E.W.: Вопросы квантовой теории необратимых процессов: Пер. с англ. М.: ИЛ, 1961.

96. Ляпилин И.И., Биккин Х.М. Кулоновское увлечение электронов проводимости в пространственно разделенных двумерных слоях// ФТТ, 2003. Т.45. С.339–344.

97. Ляпилин И.И., Патраков А.Е. Фотопроводимость двумерной электронной системы со спин-орбитальным взаимодействием в переменном магнитном поле// ЖЭТФ, 2007. Т.132. С.214–222.

98. Ляпилин И.И., Патраков А.Е. Осцилляции кинетических коэффициентов в двумерной электронной системе со спин-орбитальным взаимодействием в переменном магнитном поле// ФТТ, 2007. Т.49. С.2214–2219.

99. Накаджима С. Квантовая теория необратимых процессов. //Термодинамика необратимых процессов: Пер. с англ. М.: ИЛ., 1962. С.426.

100. Ньютон Р. Теория рассеяния волн и частиц: Пер. с англ. М.: Мир, 1969. 607 с.

101. Образцов В.Н.// ФТТ, 1964. Т.6. С.415–425.

102. Пейк Дж. Парамагнитный резонанс: Пер.с англ. М.: Мир, 1965. 280 с.

103. Пелетминский С.В., Яценко А.А.// ТМФ, 1970. Т.3. С.287–298.

104. Пелетминский С.В., Яценко А.А.// ЖЭТФ, 1967. Т.53. С.1327–1331.

105. Пелетминский С.В., Барьяхтар В.Г.// ФТТ, 1965. Т.7. С.446–453.

106. Покровский Л.А.// ДАН СССР, 1968. Т.183. С.806–902.

107. Покровский Л.А., Сергеев М.В.// Physica, 1973. v.70. P.62–68.

108. Пригожин И. Неравновесная статистическая механика: Пер. с англ. М.: Мир, 1964. 315 с.

109. Провоторов Б.Н.// ЖЭТФ, 1961. Т.41. С.1327–1331.

110. Рашба Э.И.// УФН, 1964. Т.84. С.557–578.

111. Рюэль Д. Статистическая механика. Строгие результаты: Пер. с англ. М.: Мир, 1971. 367 с.

112. Ситенко А.Г. Лекции по теории рассеяния. Киев: Наук.думка, 1971. 124 с.

113. Сергеев М.В., Покровский Л.А.// Physica, 1973. v.70. P.83–92.

114. Силин В.П.// ЖЭТФ, 1957. Т.33. С.1227–1239.

115. Силин В.П. Дополнение к книге А.И. Ахиезера А.И., В.Г. Барьяхтара, С.В. Пелетминского Спиновые волны. М.: Наука, 1967. 368 с.

116. Синай Я.Г. Теория фазовых переходов. М.: Наука, 1980. 207 с.

117. Тябликов С.В. Методы квантовой теории магнетизма. М.: Наука, 1965. 334 с.

118. Трайбус М. Термостатика и термодинамика: Пер. с англ. М.: Энергия, 1970. 502 с.

119. Фон Нейман. Математические основы квнтовой механики: Пер. с нем. М.: Наука, 1964. 367 с.

120. Хаммермеш М. Теория групп: Пер. с англ. М.: Мир, 1966. 587 с.

121. Хинчин А.Я. Математические основы статистической механики. М;Л.: Гостехиздат, 1943. 195 с.

122. Хир К. Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы: Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 600 с.

123. Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М.: Госиздат ИЛ, 1947. 107 с.

124. Черчиньяни.К. Теория и приложения уравнения Больцмана: Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 495 с.

125. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов: Пер. с англ. М.: ИЛ, 1960. 510 с.

126. Честер Дж. Теория необратимых процессов: Пер. с англ. М.: Наука, 1966. 111 с.

127. Цидильковский И. М. Термомагнитные явления в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1960. 396 с.

128. Шенон К. Работы по теории информации и кибернетике: Пер. с англ. М.: ИЛ, 1963. 829 с.

129. Шмутцер Э. Симметрия и законы сохранения в физике: Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 159 с.

130. Швебер С., Бете Г., Гофман Ф. Мезоны и поля: Пер. с англ. М.: ИЛ, 1957. 511 с.

131. Яглом А.М., Яглом И.М. Вероятность и информация: Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 488 с.

132. Adams E., Holstein T.// J. Phys.Chem.Sol., 1959. V.10. P. 254–261.

133. Balberg I.// Physica B+C, 1977. V.91. P. 71–78.

134. Bergman P.G., Lebowitz J.L.// Phys. Rev., 1959. V.114. P. 1192–1199.

135. Bergman P.G., Lebowitz J.L.// Phys.Rev., 1955. V.99. P. 578–584.

136. Bernard W., Callen H.B.// Rev. Mod. Phys., 1959. V.31. P. 1017–1023.

137. Brenig W.// Zeit fur Phys., 1967. V.206. P. 212–218.

138. Budd H.F// Phys. Rev., 1968. V.175. P. 241–249.

139. Calecki D.// J. Phys.Chem.Sol., 1967. V.28. P. 1409–1413.

140. Callen H.B., Welton T.A.// Phys.Rev.,1951. V.83. P. 34–41.

141. Clark W., Feher G.// Phys.Rev.Lett., 1963. V.10. P. 134–141.

142. Dyson F.I.// Phys.Rev., 1955. V.98. P. 349–356.

143. Edwards S.F.// Phil. Mag., 1958. V.3. P. 1020–1032.

144. Entin-Wohlman O., Deutsher G., Orbach R.// Phys.Rev.B, 1978. V.14. P. 4015–4022.

145. Falk H.// Phys.Rev., 1968. V.165. P. 602–611.

146. Fano U.// Rev. Mod. Phys., 1957. V.29. P. 74–83.

147. Feher G.// Phys. Rev. Lett., 1959. V.3. P. 135–143.

148. Felderhof B., Oppenheim I.// Physica, 1965. V.31. P. 1441–1449.

149. Gell-Mann M., Goldberger M.L.// Phys.Rev., 1953. V.91. P. 398–402.

150. Goldstone J.// Nuovo Cimento, 1961. V.19. P. 154–161.

151. Green H.S. The Molecular theory of fluids. North-Hollan, Amsterdam. 1952.

152. Greene M.S.// J. Chem. Phys., 1954. V.20. P. 1281–1289.

153. Green Y. J.// Math. Phys., 1961. V.2. P. 344–351.

154. Gross E.P., Lebowitz J.L.// Phys. Rev., 1956. V.104. P. 1528–1533.

155. Gueron M., Solomon I.// Phys. Rev. Lett., 1965. V.15. P. 667–676.

156. Hashitsume N. Statistical theory of linear dissipative systems// Prog. Theor. Phys., 1952. V.8. P. 361–478.

157. Hohenberg P.G., Halperin B.I.// Rev. Mod. Phys., 1977. V.49. P. 435–443.

158. Yamamoto T.// Prog. Theor. Phys., 1953. V.10. P. 11–19.

159. Yamshita J.// Prog. Theor. Phys., 1965. V.33. P. 343–354.

160. Helfand E.// Phys.Rev., 1960. V.119. P. 1–14.

161. Nyqist H.// Phys.Rev., 1928. V.32. P. 110–121.

162. Jacson J.R., Masur P.// Physica, 1964. V.30. P. 2295–2303.

163. Onsager L.// Phys.Rev., 1931. V.37. P. 405–413.

164. Nakajama S.// Progr. Theor. Phys., 1958. V.20. P. 948–954.

165. Janes E.T. //Information Theory and Statistical Mechanics. Brandeis Lectures, 1963. V.3. P. 160–174.

166. Kalashnikov V.P. Nonequilibrium statistical operator in hot-electron theory// Physica, 1970. V.48. P. 93–111.

167. Kalashnikov V.P., Zubarev D.N. On the extremal properties of the nonequilibrium statistical operator// Physica, 1972. V.59. P. 314–320.

168. Kirkwood J.G.// Phys. Rev., 1933. V.44. P. 31–41.

169. Kirkwood J.G.// J.Chem. Phys., 1946. V.14. P. 180–193.

170. Kirkwood J.G.// J.Chem. Phys., 1947. V.15. P. 72–81.

171. Klemens P.// Sol.St.Phys., 1958. V.7. P. 14–22.

172. Kivelson A., Ogan K. Advance in Magbetic Resonance. N.Y., London, Acad. Press, 1974. V.7.

173. Kubo R.J.// Phys. Soc. Japan, 1957. V.12. P. 570–584.

174. Kubo R.// Report on Prog. in Phys., 1966. V.29. P. 1–19.

175. Kubo R., Yokota M., Nakajima S.// J.Phys. Soc. Japan, 1957. V.22. P. 1203–1214.

176. Kubo R., Mijake S., Hashitsume N.// Sol. St.Phys., 1964. V.17. P. 269–281.

177. Kubo R. J.// Phys. Soc. Japan, 1957. V.12. P. 570–583.

178. Lax M.// Rev. Mod. Phys., 1960. V.32. P. 25–35.

179. Lebowitz J.L.// Phys. Rev., 1959. V.114. P. 1192–1204.

180. Lebowitz J.L., Bergman P.G.// Ann. Phys., 1957. V.1. P. 1–19.

181. Lebowitz J.L., Shimoner A.L. //Phys. Rev., 1962. V.128. P. 1954–1965.

182. Lebowitz J.L. Jcoula Internaz. di fisica "Enrico Fermi" Corso XIV, N.Y., 1962.

183. Mc Lennan J.// Phys. Fluid., 1961. V.4. P. 1319–1325.

184. Lippmann B. A., Schwinger J.// Phys. Rev., 1950. V.79. P. 469–475.

185. Luttinger J.M.// Phys. Rev., 1964. V.135. P. A1505–A1509.

186. Lyapilin I.I., Patrakov A.E.// Phys. Rev. B, 2007. V.75. P. 155320–155328.

187. Mermin N.D., Wagner H.// Phys. Rev. Lett., 1966. V.17. P. 1133–1138.

188. Mijake S., Kubo R.// Phys. Rev. Lett., 1962. V.9. P. 62–67.

189. H.Mori. Transport collective motion and Brownian motion// Progr. Theor. Phys., 1965. V.33. P. 423–429.

190. Mori H.// Prog. Theor. Phys., 1965. V.345. P. 399–405.

191. Mori H. A quantum-statistical theory of transport processes// J.Phys.Soc.Jap., 1956. V.11. P. 1029–1036.

192. Mori H. Statistical-mechanical theory of transport in fluids// Phys.Rev., 1958, V.112, P. 1829–1842.

193. Mori.H., Kavasaki K.// Progr.Theor.Phys., 1962. V.27. P. 529–534.

194. Mott N.F., Jones H. Oxford University Press, 1936. P. 326.

195. Muroyama G.// Phys.Lett., 1970. V.31A. P. 537–543.

196. Onsager L., Machlup S.// Phys.Rev., 1953. V.91. P. 1505–1511.

197. Overhauser A.// Phys. Rev., 1953. V.92. P. 411–417.

198. Pines D., Slikter C.P.// Phys. Rev., 1955. V.100. P. 1014–1021.

199. Platzman P.M., Wolf P.A.// Phys. Rev. Lett., 1967. V.18. P. 280–286.

200. Robertson B. Equation of motion in nonequilibrium statistical mechanics// Phys. Rev., 1966. V.144. P. 151–161.

201. Robertson B. Equation of motion in nonequilibrium statistical mechanics. II. Energy transport// Phys. Rev., 1967. V.160. P. 175–183.

202. Prigogine J., Resibois P.// Physica, 1961. V.27. P. 629–635.

203. Resibois P.// Physica, 1961. V.27. P. 541–548.

204. Saddaby A, Gray P. Proc.// Phys. Soc., 1960. V.75. P. 109–113.

205. Schmidt J., Solomon I.// J. Appl. Phys., 1966. V.37. P. 3719–3726.

206. Spenser H.J.,Orbach R.// Phys. Rev., 1969. V.179. P. 683–689.

207. Suzuki M.// Physica, 1971. V.51. P. 277–285.

208. Titeica S// Ann.A Phys., 1935. V.22. P. 2128–2136.

209. Zoric I., Thomas G.A., Parks R.D.// Phys. Rev. Lett., 1972. V.20. P. 665–674.

210. Zwanzig R.//J. Chem. Phys., 1960. V.33. P. 1338–1344.

211. Zubarev D.N., Kalashnikov V.P.// Physica, 1970. V.46. P. 550–558.

212. Tani K.// Progr. Phys., 1964. V.32. P. 167–174.

213. Tucker J. W.// Sol. St. Comm., 1976. V.18. P. 43–49.

214. Van Hove.// Physica, 1957. V.23. P. 441–451.

215. Walker M.B.// Phys. Rev., 1968. V.176. P. 432–439.

216. Wangsness R.K., Bloch F.// Phys. Rev., 1953. V.89. P. 728–737.

217. Willis C.R.,Bergman P.G.// Phys., 1957. V.1. P. 1–16.

218. Van Kampen N.G.// Physica, 1957. V.23. P.707-715.

219. Yafet Y.// Sol. St. Phys., 1964. V.14. P. 1–17.

220. Zubarev D.N.// Fortschritte der Physik, 1970. V.18. P. 125–133.

221. Zubarev D.N.// Fortschritte der Physik, 1972. V.20. P. 471–485.

222. Zubarev D.N., Kalashnikov V.P. The derivation of time irreversible generalized master equation// Physica, 1971. V.56. P. 345–364.

223. Zwanzig R. Statistical mechanics of irreversibility. Lectures in theoretical physics (Boulder). N.Y.; L.: Interscience publ., 1960. V.3. P. 106–141.

224. Zwanzig R. Memory effects in irreversible thermodynamics// Phys. Rev., 1961. V.124. P. 983–992.

225. Zwanzig R. Time-correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics// Ann. Rev. Phys. Chem., 1965. V.16. P. 67–102.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 1. УРАВНЕНИЕ ЛИУВИЛЛЯ И СОКРАЩЕННОЕ ОПИСАНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ 3

1.1. Развитие идеи сокращенного описания в методах неравновесной статистической механики 3

1.2. Уравнение Лиувилля для функции распределения . 10

Классические функции распределения (10). Теорема Лиувилля об инвариантности фазового объема (14). Уравнение Лиувилля (16). Приведенные функции распределения (19). Цепочка уравнений для приведенных функций распределения (20).

1.3. Уравнение Лиувилля для статистического оператора 24

Статистический оператор (24). Квантовое уравнение Лиувилля (28). Симметрия квантового уравнения Лиувилля относительно обращения времени (31). Квантовые корреляционные функции (32). Цепочка уравнений для квантовых корреляционных функций (34).

1.4. Квазиравновесное распределение 35

Сокращенное описание неравновесного состояния (36). Информационная энтропия (39). Квазиравновесные функции распределения (41). Термодинамические равенства, энтропия неравновесного состояния (46). Квазиравновесный статистический оператор (51). Максимальность энтропии для квазиравновесного распределения (53). Термодинамические равенства в квантовой статистике (54). Слабонеидеальный газ (56). Неидеальный газ (60). Локально-равновесное распределение (65).

Глава 2. НЕРАВНОВЕСНЫЙ СТАТИСТИЧЕСКИЙ ОПЕРАТОР 72

2.1. Построение неравновесного статистического оператора 72

Неравновесный статистический оператор как инвариантная часть квазиравновесного (83). Уравнения движения для неравновесного статистического оператора (87). Граничные условия для неравновесного статистического оператора (89). Запаздывающие и опережающие решения уравнения Лиувилля (93). Физический смысл бесконечно-малых источников в уравнении Лиувилля (97). Другие формулировки граничных условий к уравнению Лиувилля (101). Случай гамильтониана, зависящего от времени (106).

Глава 3. ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ НЕКОТОРЫХ МЕТОДОВ НЕРАВНОВЕСНОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ 109

Эквивалентность метода неравновесного статистического оператора и метода Мак–Леннана (111). Различные методы построения неравновесного статистического оператора (112). Неравновесный статистический оператор и метод Робертсона (117). Связь метода неравновесного статистического оператора с методом Пелетминского – Яценко (121). Другие формулировки метода неравновесного статистического оператора (123).

Глава 4. МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ 132

Уравнения движения для макроскопических переменных (132). Интегральные уравнения и теория возмущений (137). Макроскопические уравнения в случае малого отклонения от статистического равновесия (144). Макроскопические уравнения в случае слабого взаимодействия между подсистемами (156). Релаксация температуры подсистемы (161). Исключение химического потенциала (165). Производство энтропии (168). Исключение интегралов движения (169). Марковский предел макроскопических линейных уравнений. Формула для затухания (172).

Глава 5. ТЕОРИЯ ОТКЛИКА РАВНОВЕСНЫХ И НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ НА ВНЕШНИЕ ВОЗМУЩЕНИЯ 181

5.1. Обобщенная формулировка задачи линейного отклика на механическое возмущение 181

Линейный отклик на механическое возмущение (183). Теория Кубо и коммутаторные функции Грина (189). Динамический изотермический отклик (195).

5.2. Отклик на механическое возмущение и функции Грина для неравновесных систем 203

Нелинейный отклик неравновесной системы на механическое возмущение (206). Функции Грина и отклик неравновесных систем в квазилинейном приближении (212). Функции Грина (214). Теория возмущений по взаимодействию для функций Грина квазилинейного приближения (223). Отклик неравновесной системы на термическое возмущение (226).

Глава 6. ТЕОРИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА . . . 232

Релаксация упорядоченного импульса электронов (232). Релаксация температуры в двухтемпературной системе (248). Термогальваномагнитные явления (265). Термогальваномагнитные коэффициенты для горячих электронов (282). Кинетика горячих электронов в квантующих магнитных полях (288). Фононное увлечение (301). Вычисление мощности поглощенной подсистемой в теории реакции макроскопической подсистемы на внешнее возмущение (307). Резонансное изменение подвижности горячих электронов в высокочастотном магнитном поле (314). Уравнения Блоха для полного магнитного момента (320). Динамическое поведение изотермической магнитной системы в переменном магнином поле (323). Спиновая намагниченность электронов проводимости (335). Теория спиновой диффузии электронов проводимости (342). Термоэлектрические коэффициенты ферромагнитного металла (346).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 352

Список литературы 353

Научное издание

Ляпилин Игорь Иванович
Калашников Владимир Петрович

Неравновесный статистический оператор и его приложения к кинетике парамагнитных явлений в проводящих кристаллах

Рекомендовано к печати
ученым советом Института физики металлов
и НИСО УрО РАН

Редактор
А.И. Пономарева
Компьютерная верстка
И.И. Ляпилин

НИСО УрО РАН № 54(08)-41. Подписано в печать 19.06.08.
Формат 60x84 1/16. Бумага типографская. Печать офсетная.
Усл.печ.л. 25. Уч.-изд.л. 25. Тираж 150. Заказ

Типография ООО "ИРА УТК"
620219, Екатеринбург, ул. К. Либкнехта, 42.