

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

А.А. ХАМЗИН

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Конспект лекций

Учебное пособие

Казань 2017

УДК 536-12

ББК 22.317

X

Принято на заседании кафедры теоретической физики КФУ

Протокол № 8 от 12 апреля 2017 года

Утверждено на заседании учебно-методической комиссии

Института Физики КФУ

Протокол № 8 от 30 июня 2017 года

Рецензент:

доктор физико-математических наук, профессор Казанского государственного энергетического университета **Ситдиков А.С.**

Хамзин А.А.

X Квантовая теория неравновесных процессов. Конспект лекций. Учебное пособие / А.А. Хамзин. – Казань: Казан. ун-т, 2017. – 99 с.

Учебное пособие содержит конспект лекций по дисциплине “Квантовая теория неравновесных процессов”, читаемой магистрантам первого года обучения Института физики Казанского федерального университета.

Пособие предназначено для студентов, преподавателей и аспирантов физических специальностей университетов.

© Хамзин А.А., 2017

© Казанский университет, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	4
ЛЕКЦИЯ 1. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ	7
1.1. Принцип локального равновесия	9
1.2. Уравнение баланса энтропии и законы сохранения	10
1.3. Обобщенные потоки и обобщенные термодинамические силы	13
1.4. Обобщенные кинетические коэффициенты и соотношения симметрии Онсагера	16
1.5. Принцип минимального производства энтропии для слабонеравновесных стационарных состояний	17
1.6. Универсальный критерий эволюции Гленсдорфа – Пригожина	20
ЛЕКЦИЯ 2. ТЕОРИЯ ЛИНЕЙНОГО ОТКЛИКА НА ВНЕШНЕЕ МЕХАНИЧЕСКОЕ ВОЗМУЩЕНИЕ	23
1.1. Уравнение Лиувилля и его решение	23
1.2. Линейная реакция системы на механическое возмущение	28
1.3. Электропроводность и магнитная восприимчивость	34
ЛЕКЦИЯ 3. КВАЗИРАВНОВЕСНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ	38
ЛЕКЦИЯ 4. МЕТОД НЕРАВНОВЕСНОГО СТАТИСТИЧЕСКОГО ОПЕРАТОРА	49
4.1. Граничные условия и уравнение Лиувилля для неравновесного статистического оператора	50
4.2. Интегральные уравнения и теория возмущений для неравновесного статистического оператора	54
ЛЕКЦИЯ 5. ОБОБОЩЕННОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ	58
ЛЕКЦИЯ 6. ПРИЛОЖЕНИЯ МЕТОДА НЕРАВНОВЕСНОГО СТАТИСТИЧЕСКОГО ОПЕРАТОРА	65

6.1. Основное кинетическое уравнение	65
6.2. Ядерная спин-решеточная релаксация	71
ЛЕКЦИЯ 7. МЕТОДЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ В ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ	75
7.1. Метод проектирования Цванцига	75
7.2. Метод проектирования Мори	79
ПРИЛОЖЕНИЕ	86
1. Теорема Сохоцкого-Племеля	86
2. Важные операторные тождества	87
3. Вторичное квантование	89
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ РЕФЕРАТОВ	93
ТЕМЫ РЕФЕРАТОВ	95
ЛИТЕРАТУРА	97

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее пособие написано на основе курса лекций по дисциплине “Квантовая теория неравновесных процессов”, который в течение нескольких лет читался автором для магистрантов первого года обучения Института физики. Курс, в основном, предназначен для магистрантов, обучающихся по направлениям “Теоретическая и математическая физика”, “Физика конденсированного состояния” и “Физика сложных систем”, но может быть полезным и студентам других направлений, использующих в своей научной работе методы неравновесной термодинамики.

Существует большое число учебников, учебных пособий и монографий по термодинамике неравновесных процессов, намного перекрывающих рекомендованные для студентов вузов программы по этой дисциплине. Опыт показывает, однако, что для слушателей полезно иметь под рукой текст, максимально приближенный к фактическому содержанию лекций.

Нужно отметить, что особенности программы обучения студентов в Институте физики КФУ таковы, что дисциплине “Квантовая теория неравновесных процессов” уделяется весьма незначительное время. Поэтому перед автором стояла задача дать достаточно компактное изложение материала, которое, тем не менее, содержало бы основные методы квантовой теории неравновесных процессов. А именно, методы феноменологической теории неравновесных процессов, теорию линейного отклика, метод неравновесного статистического оператора Зубарева и проекционные методы Цванцига-Мори.

Данные лекции не являются оригинальными и практически полностью основаны на фундаментальных учебниках и монографиях, указанных в списке литературы. Автору принадлежит только отбор материала. Некоторой особенностью является подробное изложение сложных выводов формул, с детальными выкладками, которые зачастую не приводятся в этих учебниках и монографиях. Это,

несомненно, способствует повышению доступности изучения студентами основ термодинамики неравновесных процессов.

Разумеется, чтение данного материала не может заменить углубленного изучения предмета, которое имеет смысл вести, пользуясь классическими книгами, библиографическое описание которых приведено в конце пособия. Тем не менее, автор надеется, что предлагаемое читателю краткое изложение может представить самостоятельный интерес и облегчит понимание более фундаментальных учебников и монографий.

А.А. Хамзин, Казань, 2017 г.

ЛЕКЦИЯ 1. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Термодинамическое описание системы многих частиц в равновесной термодинамике основано на предположении, что существует небольшое число макроскопических параметров, характеризующих всю систему в целом, задание которых достаточно для определения состояния системы. В качестве таких параметров обычно выбирают усредненные значения физических величин, характеризующих систему: например, среднюю энергию или средний импульс частиц, составляющих систему, компоненты вектора электрической поляризации или магнитной индукции единицы объема и т. д.

Аналитические методы описания термодинамических систем основаны на двух взаимосвязанных методах – методе уравнений состояния и методе термодинамических потенциалов. В случае идеального газа, например, система термодинамических уравнений имеет вид

$$\begin{aligned}TdS &= dE + pdV, \\ E &= C_V T, \\ pV &= \nu RT.\end{aligned}$$

Первое уравнение этой системы представляет собой основное уравнение термодинамики. В этом уравнении S – энтропия, T – температура, E – внутренняя энергия, p – давление, V – объем идеального газа. Второе уравнение представляет собой калорическое уравнение состояния идеального газа, которое определяет взаимосвязь внутренней энергии с объемом и температурой. Третье уравнение системы – это так называемое термическое уравнение состояния, которое позволяет найти давление газа p как функцию объема и температуры; ν – число молей идеального газа. Система уравнений содержит три уравнения и пять неизвестных (S, E, V, p, T). Как известно, состояние системы в равновесной термодинамике задается внешними параметрами и температурой. Для идеального

газа достаточно задать лишь один внешний параметр – объем. Таким образом, в этом простейшем случае, задав два параметра (например, температуру и объем), с помощью данной системы можно найти все величины, характеризующие идеальный газ.

Другой альтернативный метод аналитического описания системы многих частиц в равновесной термодинамике связан с методом термодинамических потенциалов (функций состояния) [1]. В этом случае с использованием методов равновесной статистической механики должна быть найдена одна из возможных функций состояния. Если задан хотя бы один термодинамический потенциал как функция своих естественных переменных, то термодинамические свойства системы определены полностью, поскольку все термодинамические величины, характеризующие данную систему, могут быть найдены как частные производные термодинамического потенциала. Для анализа многокомпонентных систем с постоянным числом частиц чаще других используются свободная энергия F как функция температуры T , объема V и числа частиц N_i i -го сорта

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i,$$

или термодинамический потенциал Гиббса G как функция температуры, давления и числа частиц

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i.$$

В этих уравнениях величина μ_i представляет собой химический потенциал частиц i -го сорта.

Таким образом, в равновесной термодинамике существуют достаточно простые универсальные методы аналитического описания многочастичных систем.

Следует проанализировать и процессы установления равновесных значений других макропараметров, поскольку заранее

не очевидно, какой из процессов установления равновесия окажется самым медленным (лимитирующим).

В любом случае всегда можно найти условия применимости термодинамического описания для явлений в системе многих частиц. Если эти условия не выполняются, то следует более детально проанализировать процессы, протекающие при установлении равновесия.

1.1. Принцип локального равновесия

Естественным шагом в этом направлении является обобщение результатов равновесной термодинамики на неравновесный случай с помощью введения концепции локально-равновесного описания. Как отмечалось выше, термодинамические параметры по существу представляют собой физические величины, характеризующие многочастичную систему.

Если произвести усреднение физических величин не по всей системе, а по достаточно малым, но макроскопическим ее областям, то тоже получим макроскопические параметры, значения которых будут, однако, зависеть от расположения выбранного для усреднения объема (координат) и от времени. Что касается временной зависимости, то она двоякая. Одна часть зависимости от времени обусловлена естественной флуктуацией физических величин в достаточно малых объемах. Временной масштаб этих флуктуаций сравним с атомным временным масштабом. Другая часть временной зависимости локальных средних имеет совершенно другой масштаб и связана с более медленными релаксационными процессами в макроскопической системе. Характерный временной масштаб этих изменений близок по порядку величины к $\tau_p \cong l/v_s = 10^{-5}$ с. Производя дополнительное усреднение локальных макропараметров по времени, можно исключить флуктуационную составляющую их временной зависимости, оставив лишь ту часть, которая описывает медленное изменение параметров за счет процессов релаксации.

Таким образом, для неравновесной системы можно ввести локально-равновесные термодинамические параметры, которые будут характеризовать некоторый достаточно малый объем макроскопической системы. Эти параметры зависят от координат и времени. Если считать, что при переходе от одного физически малого объема к другому локально-равновесные параметры меняются незначительно, то можно полагать их непрерывными функциями координат и времени.

1.2. Уравнение баланса энтропии и законы сохранения

Предполагая справедливым использование локально-равновесного подхода, запишем основное уравнение термодинамики для физически малых объемов системы:

$$dE(\mathbf{r}, t) = T(\mathbf{r})ds(\mathbf{r}, t) + [\mu(\mathbf{r}) + e\varphi(\mathbf{r})]dn(\mathbf{r}, t), \quad (1.1)$$

где $E(\mathbf{r}, t)$, $s(\mathbf{r}, t)$, $n(\mathbf{r}, t)$ – плотности внутренней энергии, энтропии и числа частиц системы в точке с координатой \mathbf{r} в момент времени t , $T(\mathbf{r})$, $\mu(\mathbf{r})$ – локальные температура и химический потенциал системы электронов; $\varphi(\mathbf{r})$ – потенциал электростатического поля; e – заряд электрона. Найдем выражение для производства энтропии $ds(\vec{r}, t)/dt$, считая, что локально – равновесное состояние изучаемой системы является стационарным:

$$\frac{ds(\mathbf{r}, t)}{dt} = \frac{1}{T(\mathbf{r})} \frac{dE(\mathbf{r}, t)}{dt} - \frac{[\mu(\mathbf{r}) + e\varphi(\mathbf{r})]}{T(\mathbf{r})} \frac{dn(\mathbf{r}, t)}{dt}, \quad (1.2)$$

Плотность числа частиц $n(\mathbf{r}, t)$ и плотность внутренней энергии $E(\mathbf{r}, t)$ удовлетворяют законам сохранения, имеющим вид уравнений неразрывности:

$$\frac{dE(\mathbf{r}, t)}{dt} + \text{div} \mathbf{J}_E = 0, \quad (1.3a)$$

$$\frac{dn(\mathbf{r}, t)}{dt} + \text{div} \mathbf{J}_n = 0, \quad (1.3б)$$

где $\mathbf{J}_E, \mathbf{J}_n$ – плотности потока энергии и частиц соответственно. Подставляя уравнения неразрывности (1.3) в уравнение для производства энтропии (1.2), после несложных преобразований получаем

$$\frac{ds(\mathbf{r}, t)}{dt} = -\frac{1}{T(\mathbf{r})} \operatorname{div} \mathbf{J}_E + \frac{[\mu(\mathbf{r}) + e\varphi(\mathbf{r})]}{T(\mathbf{r})} \operatorname{div} \mathbf{J}_n = -\operatorname{div} \mathbf{J}_s + \mathbf{J}_Q \nabla \frac{1}{T} - \mathbf{J} \frac{\nabla \xi}{T}, \quad (1.4)$$

где $\mathbf{J} = e\mathbf{J}_n$,

$$\mathbf{J}_Q = \mathbf{J}_E - \xi \mathbf{J} \quad (1.5)$$

– поток тепла, $\xi = \mu/e + \varphi$ – электрохимический потенциал,

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_Q}{T} \quad (1.6)$$

– поток энтропии. Уравнение (1.4) также можно переписать в виде:

$$T(\mathbf{r}) \frac{ds(\mathbf{r}, t)}{dt} = \frac{dQ}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_Q - \mathbf{J} \nabla \xi. \quad (1.7)$$

При выводе уравнения (1.4), мы воспользовались формулой: $\operatorname{div}(\mathbf{a} \cdot f) = \mathbf{a} \nabla f + f \operatorname{div} \mathbf{a}$. Здесь и в дальнейшем будем опускать указание на зависимость термодинамических функций от координат и времени, если это не будет приводить к недоразумениям. Уравнение (1.7) имеет смысл закона сохранения тепла. Этот факт становится особенно очевидным, если произвести интегрирование левой и правой частей уравнения (1.7) по малому замкнутому объему. Тогда, используя теорему Остроградского – Гаусса, получаем, что изменение количества теплоты в замкнутом объеме за единицу времени равно объемной генерации тепла за вычетом количества теплоты, прошедшей за единицу времени через поверхность, ограничивающую объем. Аналогично уравнение (1.4), которое для неравновесной термодинамики является ключевым (аналог

основного уравнения термодинамики для равновесных систем), имеет смысл локального уравнения баланса энтропии.

Характерная особенность термодинамики необратимых процессов состоит в появлении термодинамических потоков \mathbf{J}_s , \mathbf{J} , \mathbf{J}_Q , которые в нашем случае вызваны действием внешних термодинамических сил $(\nabla T, \nabla \xi)$. По этой причине уравнения типа (1.4), (1.7) не являются замкнутыми. Действительно, даже если предположить, что термодинамические силы $\nabla \xi / T$ и $\nabla(1/T)$ являются внешними параметрами по отношению к системе и заданы, все равно уравнение (1.4), например, содержит три неизвестные термодинамические величины $(s, \mathbf{J}_Q, \mathbf{J})$. Напомним, что аналогичная ситуация имеется и в равновесной термодинамике, где основное уравнение термодинамики нуждается в дополнении термическими и калорическим уравнениями состояния для замыкания системы уравнений равновесной термодинамики. Как уже указывалось, эти уравнения не могут быть получены в рамках термодинамики, а должны определяться в рамках статистической молекулярно-кинетической теории или опытным путем. В неравновесном случае уравнения типа (1.4), (1.7) также должны быть дополнены уравнениями, связывающими термодинамические потоки и термодинамические силы. Причем в полной аналогии с равновесным случаем эти уравнения могут быть найдены в результате обобщения опытных данных либо получены методами неравновесной статистической механики.

Для замыкания уравнения (1.4) воспользуемся разложением термодинамических потоков в ряд по термодинамическим силам и, полагая неравновесность слабой, ограничимся линейными членами разложения. В результате получаем два векторных уравнения

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= -\sigma \nabla \xi - \beta \nabla T, \\ \mathbf{J}_Q &= -\chi \nabla \xi - \kappa \nabla T, \end{aligned} \tag{1.8}$$

задающих линейную связь между термодинамическими потоками и термодинамическими силами. Нулевые по термодинамическим силам члены разложения в уравнениях (1.8) отсутствуют, поскольку, если нет термодинамических сил, то нет и потоков. Коэффициенты пропорциональности σ , β , χ , κ носят названия коэффициентов переноса, или *кинетических коэффициентов*. Кинетические коэффициенты, входящие в качестве параметров в феноменологическую теорию явлений переноса, должны определяться в рамках микроскопической теории явлений переноса.

1.3. Обобщенные потоки и обобщенные термодинамические силы

В предыдущих параграфах мы сформулировали основные идеи термодинамики необратимых процессов и ввели на основании принципа локального равновесия основное уравнение термодинамики необратимых процессов (1.4) и уравнения, связывающие термодинамические потоки и термодинамические силы (1.8). Анализируя эти выражения, легко заметить, что существует определенный произвол в выборе термодинамических потоков и термодинамических сил. Хотя в рамках феноменологической неравновесной термодинамики полностью избавиться от этого произвола не удастся, можно сделать ряд существенных уточнений в случае линейной связи между потоками и термодинамическими силами (Онсагер, 1931). Рассмотрим систему, неравновесное состояние которой задается набором макропараметров $a_1, a_2, \dots, a_n, b_1, b_2, \dots, b_m$. Будем полагать, что параметры a_i являются четными относительно операции обращения времени ($\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}, \mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}, \mathbf{s} \rightarrow -\mathbf{s}$, где \mathbf{p}, \mathbf{s} – векторы импульса и спина), а переменные b_i – нечетные относительно этой операции. Пусть в равновесном состоянии система характеризуется равновесными значениями этих параметров a_i^0 и b_i^0 . Введем малые отклонения неравновесных параметров от равновесных: $\alpha_i = a_i - a_i^0$, и $\beta_i = b_i - b_i^0$,

и разложим выражение для энтропии системы в ряд по малым отклонениям макропараметров α_i и β_i . Учитывая инвариантность энтропии по отношению к операции обращения времени и оставляя лишь первые члены разложения для энтропии неравновесной системы S , получаем

$$S = S^0 - \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^n A_{ik} \alpha_i \alpha_k - \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^m B_{ik} \beta_i \beta_k, \quad (1.9)$$

где S_0 – энтропия равновесной системы, A_{ik} и B_{ik} – некоторые симметричные матрицы положительно определенных коэффициентов:

$$A_{ik} = - \left. \frac{d^2 S}{d\alpha_i d\alpha_k} \right|_{\substack{\alpha_i=0, \\ \beta_j=0}}, \quad B_{jl} = - \left. \frac{d^2 S}{d\beta_j d\beta_l} \right|_{\substack{\alpha_i=0, \\ \beta_j=0}}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad j = 1, 2, \dots, m. \quad (1.10)$$

Определим обобщенные термодинамические силы X_i^α , X_i^β и обобщенные термодинамические потоки I_i^α , I_i^β следующими соотношениями:

$$X_i^\alpha = \frac{dS}{d\alpha_i} = - \sum_{k=1}^n A_{ik} \alpha_k, \quad X_i^\beta = \frac{dS}{d\beta_i} = - \sum_{k=1}^m B_{ik} \beta_k, \quad (1.11)$$

$$I_i^\alpha = \frac{d\alpha_i}{dt}, \quad I_i^\beta = \frac{d\beta_i}{dt}. \quad (1.12)$$

В силу определения (1.11), (1.12), при операции обращения времени $X_i^\alpha \rightarrow X_i^\alpha$, $X_i^\beta \rightarrow -X_i^\beta$, $I_i^\alpha \rightarrow -I_i^\alpha$, $I_i^\beta \rightarrow I_i^\beta$.

Рассмотрим обобщенные потоки I_i^α и I_i^β . Поскольку мы полагаем, что введенные параметры $\alpha_i(t)$ и $\beta_i(t)$ полностью характеризуют неравновесное состояние системы, то, очевидно, и обобщенные потоки I_i^α и I_i^β являются функциями этих параметров:

$$I_i^\lambda = I_i^\lambda(\{\alpha_k\}, \{\beta_l\}), \quad \lambda = \alpha, \beta,$$

где $\{\alpha_k\}$ и $\{\beta_l\}$ – полные наборы параметров α_k и β_l . Тогда, разложив потоки по степеням α_i и β_j с точностью до линейных членов, выразим их через отклонения термодинамических параметров от состояния равновесия:

$$I_i^\alpha = \sum_{k=1}^n \lambda_{ik}^{(\alpha\alpha)} \alpha_k + \sum_{k=1}^m \lambda_{ik}^{(\alpha\beta)} \beta_k. \quad (1.13a)$$

$$I_i^\beta = \sum_{k=1}^n \lambda_{ik}^{(\beta\alpha)} \alpha_k + \sum_{k=1}^m \lambda_{ik}^{(\beta\beta)} \beta_k. \quad (1.13б)$$

Пользуясь определением термодинамических сил (1.11), можно выразить в формулах (1.13) параметры α_k и β_k через термодинамические силы X_i^α и X_i^β , поскольку эта операция сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений. Таким образом, при сделанных допущениях о слабой неравновесности всегда можно записать линейные соотношения между обобщенными термодинамическими потоками I_i^γ и обобщенными термодинамическими силами X_k^δ , вводя обобщенные кинетические коэффициенты $L_{ik}^{(\gamma\delta)}$:

$$I_i^\alpha = \sum_{k=1}^n L_{ik}^{(\alpha\alpha)} X_k^\alpha + \sum_{k=1}^m L_{ik}^{(\alpha\beta)} X_k^\beta. \quad (1.14a)$$

$$I_i^\beta = \sum_{k=1}^n L_{ik}^{(\beta\alpha)} X_k^\alpha + \sum_{k=1}^m L_{ik}^{(\beta\beta)} X_k^\beta. \quad (1.14б)$$

Определения (1.11), (1.12) позволяют получить полезное выражение для производства энтропии. Действительно, если отсутствует поток энтропии через границу объема, то дифференцирование по времени выражения (1.9) для энтропии системы с использованием определения термодинамических потоков (1.12) и термодинамических сил (1.11) дает простое соотношение:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i,\lambda} I_i^\lambda X_i^\lambda. \quad (1.15)$$

Термодинамические потоки и термодинамические силы, удовлетворяющие соотношению (1.15), часто называют сопряженными потоками и силами.

1.4. Обобщенные кинетические коэффициенты и соотношения симметрии Онсагера

Коэффициенты линейной связи $L_{ik}^{(\gamma\delta)}$ между обобщенными термодинамическими потоками и обобщенными термодинамическими силами часто называют также *коэффициентами Онсагера*. В рамках феноменологической неравновесной термодинамики явный вид этих коэффициентов не раскрывается. Их физический смысл и явное выражение для различных систем можно найти только в рамках молекулярно-кинетической теории.

Свойства симметрии коэффициентов $L_{ik}^{(\gamma\delta)}$ были впервые установлены Онсагером [2]. Приведем эти соотношения симметрии при наличии внешнего магнитного поля \mathbf{H}

$$L_{ik}^{(\lambda\gamma)}(\mathbf{H}) = \varepsilon_\lambda \varepsilon_\gamma L_{ki}^{(\lambda\gamma)}(-\mathbf{H}),$$

$$\lambda = \alpha, \beta, \quad \gamma = \alpha, \beta, \quad \varepsilon_\alpha = 1, \quad \varepsilon_\beta = -1. \quad (1.16)$$

В качестве примера использования уравнений (1.16) установим соотношения симметрии для кинетических коэффициентов, входящих в уравнение (1.8). В рассмотренном здесь случае термодинамические силы ∇T , $-\nabla\xi$ являются четными по отношению к операции обращения времени, а потоки \mathbf{J} , \mathbf{J}_Q – нечетными, и поэтому в формуле (1.16) следует положить $\lambda = \gamma = \alpha$. Тогда, вводя обозначение $L_{ik}^{(\alpha\alpha)} = L_{ik}$, вместо (1.16) получаем

$$L_{ik}(\mathbf{H}) = L_{ki}(-\mathbf{H}). \quad (1.17)$$

В формулы (1.8) входят два векторных потока, поэтому система уравнений (1.14) для этого случая может быть записана в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_1 &= L_{11}\mathbf{X}_1 + L_{12}\mathbf{X}_2, \\ \mathbf{I}_2 &= L_{21}\mathbf{X}_1 + L_{22}\mathbf{X}_2. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Определим обобщенные потоки и обобщенные термодинамические силы таким образом, чтобы соотношение (1.15) для производства энтропии совпадало с выражением (1.4) при условии отсутствия потока энтропии через поверхность, ограничивающую объем. Сравнивая (1.4) и (1.15), принимаем следующую систему определений:

$$\mathbf{I}_1 = \mathbf{J}, \quad \mathbf{I}_2 = \mathbf{J}_Q, \quad \mathbf{X}_1 = -\frac{1}{T}\nabla\xi, \quad \mathbf{X}_2 = \nabla\frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2}\nabla T. \quad (1.19)$$

Очевидно, что обобщенные потоки и обобщенные термодинамические силы можно определить и другим способом, поскольку выражение для производства энтропии (1.15) содержит только бинарные комбинации обобщенных потоков и обобщенных сил. После того как определены обобщенные потоки и обобщенные термодинамические силы, пользуясь соотношениями (1.8), (1.18), (1.19) определим и коэффициенты Онсагера:

$$L_{11} = \sigma T, \quad L_{12} = \beta T^2, \quad L_{21} = \chi T, \quad L_{22} = \kappa T^2. \quad (1.20)$$

1.5. Принцип минимального производства энтропии для слабонеравновесных стационарных состояний

Рассмотрим формулировку вариационного принципа для стационарных систем, когда термодинамические потоки постоянны. Этот важный в практическом отношении частный случай реализуется в открытых неравновесных системах. Какая физическая величина обладает в этих условиях экстремальными свойствами? Ответ на этот вопрос дает вариационный принцип Пригожина:

стационарное слабонерасовновесное состояние открытой системы, в которой протекает необратимый процесс, характеризуется минимальным производством энтропии при заданных внешних условиях, препятствующих достижению равновесия.

В качестве примера использования вариационного принципа Пригожина рассмотрим процесс переноса тепла и вещества между двумя фазами при наличии между ними разности температур. Пусть I_1 – поток тепла, I_2 – поток вещества, X_1 и X_2 – соответствующие им сопряженные термодинамические силы. Запишем производство энтропии для этой системы в виде положительно определенной квадратичной формы. Учитывая сразу соотношения взаимности Онсагера, получаем

$$\frac{dS}{dt} = L_{11}X_1^2 + 2L_{12}X_1X_2 + L_{22}X_2^2. \quad (1.21)$$

Формально, варьируя производство энтропии (1.21) по термодинамическим силам X_1 и X_2 , из условий экстремальности запишем два уравнения

$$\frac{\partial \dot{S}}{\partial X_1} \delta X_1 = I_1 \delta X_1 = 2(L_{11}X_1 + L_{12}X_2) \delta X_1 = 0, \quad (1.22a)$$

$$\frac{\partial \dot{S}}{\partial X_2} \delta X_2 = I_2 \delta X_2 = 2(L_{22}X_2 + L_{12}X_1) \delta X_2 = 0. \quad (1.22b)$$

Равенство нулю в выражении (1.22a) выполняется, если система находится в условиях, когда сила X_2 является контролируемой. Тогда, в силу произвольности вариации δX_1 , из формулы (1.22a) следует, что поток $I_1 = d\dot{S}/dX_1 = 0$. Аналогично, если удастся реализовать условие, когда сила X_1 является контролируемой, из уравнения (1.22b) следует равенство потока I_2 нулю. Остается выяснить, какое из условий можно реализовать экспериментально. Сопряженная потоку тепла I_1 термодинамическая сила $X_1 \sim \nabla T$. Очевидно, что условие постоянства градиента температуры

реализовать довольно легко. Термодинамическая сила X_2 пропорциональна градиенту химического потенциала $X_2 \sim \nabla\mu$, и реализовать условие постоянства химического потенциала при варьирование производства энтропии по силе X_1 , скорее всего, нереально. В этой ситуации из принципа минимального производства энтропии Пригожина следует, что поток тепла $I_1 \neq 0$, а поток вещества $I_2 = 0$. Найденное состояние соответствует именно минимуму производства энтропии (1.21), поскольку для функции двух переменных

$$\frac{dS}{dt} = L_{11}X_1^2 + 2L_{12}X_1X_2 + L_{22}X_2^2$$

найденная экстремальная точка является минимумом, если выполняется условие

$$L_{11}L_{22} - L_{12}^2 > 0.$$

Это условие совпадает с условием положительности квадратичной формы (1.21) и поэтому выполняется автоматически.

Принцип минимального производства энтропии в стационарных состояниях позволяет сделать заключение об устойчивости слабонеравновесных стационарных состояний. В системе, находящейся под действием не зависящих от времени внешних сил, по истечении некоторого времени устанавливается стационарное состояние с минимальным производством энтропии \dot{S} . При достаточно малом изменении состояния системы в результате флуктуации некоторого параметра, характеризующего ее неравновесное состояние, в системе будут возникать процессы, приводящие к восстановлению стационарного неравновесного состояния. Иначе говоря, всегда имеющиеся в системе флуктуации рассасываются, не выводя систему из стационарного неравновесного состояния. Поскольку механизмы реакции системы на флуктуации макропараметров и действие внешних сил идентичны, то при внешнем воздействии на систему, находящуюся в стационарном

неравновесном состоянии, в ней возникнут процессы, стремящиеся ослабить (или даже скомпенсировать) это внешнее воздействие (принцип Ле Шателье – Брауна). По этой причине естественно считать, что стационарное состояние слабонеравновесной системы является устойчивым.

1.6. Универсальный критерий эволюции Гленсдорфа – Пригожина

Для систем, находящихся в стационарных условиях, можно сформулировать вариационный принцип Пригожина, согласно которому стационарное слабонеравновесное состояние открытой системы, в которой протекает необратимый процесс, характеризуется минимальным производством энтропии при заданных внешних условиях, препятствующих достижению равновесия. Эти принципы носят, скорее, эвристический характер, не давая в руки исследователю методов построения описания той или иной системы. Зато они позволяют выяснить, не противоречит ли построенная теория неким общим положениям или принципам.

При рассмотрении нелинейных эффектов обычно предполагается, что производство энтропии по-прежнему можно записать в виде суммы произведений потоков и сопряженных им термодинамических сил:

$$\dot{S} = \int \sum_i I_i X_i dV . \quad (1.23)$$

Более того, обычно предполагают, что обобщенные кинетические коэффициенты можно определить соотношениями типа (1.18), но для нелинейных систем они вычисляются по неравновесному состоянию системы и поэтому сами являются функциями обобщенных термодинамических сил. Поскольку в нелинейном случае кинетические коэффициенты оказываются функцией обобщенных сил, прямое применение вариационного принципа Пригожина для

таких систем непропорционально: производство энтропии (1.23) не обладает экстремальными свойствами.

Производную по времени производства энтропии (1.23) можно разбить на часть, обусловленную изменением потоков, и часть, обусловленную изменением термодинамических сил во времени:

$$\frac{d\dot{S}}{dt} = \int \sum_i \frac{dI_i}{dt} X_i dV + \int \sum_i I_i \frac{dX_i}{dt} dV. \quad (1.24)$$

Поведение первого слагаемого формулы (1.24) является неоднозначным, тогда как второе слагаемое удовлетворяет неравенству общего характера, которое в литературе известно как принцип эволюции Гленсдорфа – Пригожина. Согласно этому принципу, *в любой неравновесной системе с фиксированными граничными условиями процессы идут таким образом, что скорость изменения производства энтропии, обусловленная изменением термодинамических сил, уменьшается со временем:*

$$\frac{d_X \dot{S}}{dt} = \int \sum_i I_i \frac{dX_i}{dt} dV \leq 0. \quad (1.25)$$

Критерий эволюции Гленсдорфа – Пригожина (1.25) называют универсальным критерием эволюции, поскольку пока не обнаружены ситуации, для которых неравенство (1.25) нарушается.

Задача. Проверить справедливость критерия эволюции Гленсдорфа – Пригожина (1.25) для явления теплопроводности с фиксированным значением градиента температуры на границе образца.

Решение. В случае теплопроводности имеется один обобщенный поток

$$I_1 = \mathbf{J}_Q$$

и одна сопряженная ему термодинамическая сила

$$X_1 = \nabla \frac{1}{T}.$$

Конкретизируем выражение (1.25) применительно к рассматриваемому случаю

$$\frac{d_x \dot{S}}{dt} = \int J_{\varrho} \frac{d}{dt} \nabla \frac{1}{T} dV. \quad (1.26)$$

Преобразуем подынтегральное выражение в правой части (1.26)

$$\mathbf{J}_{\varrho} \frac{d}{dt} \nabla \frac{1}{T} = \operatorname{div} \left(\mathbf{J}_{\varrho} \frac{d}{dt} \frac{1}{T} \right) - \left(\frac{d}{dt} \frac{1}{T} \right) \operatorname{div}(\mathbf{J}_{\varrho}).$$

Подставляем этот результат в уравнение (1.26) и преобразуем объемный интеграл в поверхностный

$$\begin{aligned} \frac{d_x \dot{S}}{dt} &= \int \operatorname{div} \left(\mathbf{J}_{\varrho} \frac{d}{dt} \frac{1}{T} \right) dV - \int \left(\frac{d}{dt} \frac{1}{T} \right) \operatorname{div}(\mathbf{J}_{\varrho}) dV = \\ &= \oint_S \mathbf{J}_{\varrho} \frac{d}{dt} \frac{1}{T} d\mathbf{S} - \int \left(\frac{d}{dt} \frac{1}{T} \right) \operatorname{div}(\mathbf{J}_{\varrho}) dV. \end{aligned} \quad (1.27)$$

Поскольку предполагается, что на границе объема образца температура является фиксированной, то поверхностный интеграл в правой части формулы (1.27) обращается в нуль. Это условие может выполняться в открытых системах, когда изучаемая неравновесная система окружена внешними телами. Чтобы преобразовать объемный интеграл в правой части формулы (1.27), используем уравнение баланса тепла (1.7), записав его применительно к нашим условиям в виде

$$\frac{d(\rho C_V T)}{dt} = \rho C_V \frac{dT}{dt} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_{\varrho}. \quad (1.27)$$

Здесь ρ - плотность образца, C_V - теплоемкость образца.

Принимая во внимание уравнение (1.27), соотношение (1.26) преобразуем к виду

$$\frac{d_x \dot{S}}{dt} = \int \left(\frac{1}{T^2} \frac{d}{dt} T \right) \operatorname{div}(\mathbf{J}_{\varrho}) dV = -\int \frac{\rho C_V}{T^2} \left(\frac{d}{dt} T \right)^2 dV \leq 0. \quad (1.28)$$

Знак равенства соответствует здесь стационарному состоянию. В результате проделанных вычислений мы показали, что для частного случая сильнонеравновесной системы, в которой осуществляется теплоперенос, скорость изменения производства энтропии за счет изменения внешних сил является отрицательной величиной.

ЛЕКЦИЯ 2. ТЕОРИЯ ЛИНЕЙНОГО ОТКЛИКА НА ВНЕШНЕЕ МЕХАНИЧЕСКОЕ ВОЗМУЩЕНИЕ

1.1. Уравнение Лиувилля и его решение

Квантовая система может находиться в чистом или смешанном состоянии. Если система находится в чистом состоянии, то она может быть описана волновой функцией ψ , которая подчиняется уравнению Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi, \quad (2.1)$$

где H – гамильтониан системы, \hbar – постоянная Планка. Квантово-механическое среднее оператора некоторой физической величины A в состоянии, описываемом волновой функцией ψ , определяется выражением $\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$. Физические величины, получающиеся в результате усреднения, должны быть действительными. Это приводит к тому, что операторы физических величин являются эрмитовыми и удовлетворяют условию $A^+ = A$, $A^+ = \widetilde{A}^*$, где знак тильды означает транспонирование, а звездочка, как обычно, – комплексное сопряжение элементов матрицы. Описание системы на языке волновых функций является наиболее полным с точки зрения квантовой механики и в каком-то смысле соответствует описанию частиц на языке траекторий в классической механике.

Определим теперь понятие смешанного состояния в квантовой теории. Рассмотрим систему, которая является частью некоторой

большой системы, находящейся в чистом состоянии. Пусть совокупность координат x описывает интересующую нас подсистему, а совокупность величин q – остальные координаты замкнутой системы. Волновая функция $\psi(q, x)$ зависит от переменных x и q и не распадается на произведение функций, зависящих только от x и только от q . По этой причине интересующая нас малая система не имеет волновой функции и *не может* быть описана с максимальной допустимой в квантовой механике полнотой.

Вычислим снова среднее значение оператора A , который относится к малой системе и действует только на переменные x . Обобщая результаты, полученные для чистых состояний, имеем

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(q, x) A \psi(q, x) dq dx. \quad (2.2)$$

Введем более удобное для практических приложений определение среднего (2.2). Определим полный набор собственных функций $\varphi_n(x)$ некоторого оператора, например оператора Гамильтона, для выделенной подсистемы и аналогичный набор $\theta_n(q)$ – для остальной системы. Тогда очевидно, что волновая функция $\psi(q, x)$ может быть разложена в ряд

$$\psi(q, x) = \sum_{n,m} C_{nm} \varphi_n(x) \theta_m(q). \quad (2.3)$$

Подставляя этот результат в выражение (2.2), имеем

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m,i,j} C_{ni}^* C_{mj} \int \theta_i^*(q) \theta_j(q) dq \int \varphi_n^*(x) A \varphi_m(x) dx. \quad (2.4)$$

Учитывая ортонормированность собственных функций $\theta_i(q)$ и $\theta_j(q)$, получаем

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m,j} C_{nj}^* C_{mj} A_{nm}, \quad (2.5)$$

где $A_{nm} = \int \varphi_n^*(x) A \varphi_m(x) dx$.

Для того чтобы продвинуться дальше, необходимо заметить, что коэффициенты C_{nj}^* и C_{mj} зависят от переменной j , относящейся к большой системе, и поэтому можно записать

$$\sum_j C_{nj}^* C_{mj} = \sum_j W_j a_{nj}^* a_{mj} = \rho_{mn}. \quad (2.6)$$

Величина ρ_{mn} , введенная выше, носит название *матрицы плотности*. Физический смысл введенной матрицы плотности проще понять, если рассмотреть диагональные матричные элементы

$$\rho_{nn} = \sum_j W_j a_{nj}^* a_{nj}, \quad (2.7)$$

которые можно легко интерпретировать. Действительно, будем считать, что состояние малой системы является смесью чистых состояний, которые нумеруются индексом j . Тогда величина W_j имеет смысл вероятности реализации состояния j , а произведение $a_{nj}^* a_{nj}$ – вероятности реализации n -го собственного значения для j -го чистого состояния. Величина ρ_{nn} (2.7) имеет смысл вероятности для системы находиться в n -м стационарном состоянии, которое может реализоваться в любом из возможных чистых состояний системы. Используя определение (2.6), среднее значение оператора A можно записать достаточно просто:

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m} \rho_{mn} A_{nm}. \quad (2.8)$$

Пусть теперь оператор A , входящий в определение среднего, равен единичному оператору. Среднее значение такого оператора, очевидно, равно единице. Поэтому вместо (2.8) получаем

$$\sum_n \rho_{nn} \equiv \text{Sp}(\rho) = 1. \quad (2.9)$$

Последний результат является очевидным, поскольку диагональный матричный элемент матрицы плотности имеет смысл, как это отмечено выше, вероятности нахождения системы в n -м

стационарном состоянии. Вероятность находиться в одном из возможных состояний полного набора состояний равна единице.

Уместно привести пример системы, находящейся в контакте с термостатом. Будем считать, что волновые функции $\varphi_n(x)$ являются собственными функциями оператора Гамильтона: $H\varphi_n(x) = E_n\varphi_n(x)$, где E_n – собственные значения энергии системы. В этом случае вероятность для системы, находящейся в смешанном состоянии, иметь значение энергии E_n определяется распределением Гиббса:

$$\rho_{nm} = \frac{\exp(-E_n / T)}{\sum_m \exp(-E_m / T)}. \quad (2.10)$$

В квантовой механике чистые и смешанные состояния различаются принципиально. Если система в некоторый момент времени t находилась в чистом состоянии, то, в силу линейности уравнения Шредингера, она и будет оставаться в чистом состоянии на протяжении всей эволюции. В действительности чистые состояния являются *идеализацией* и, видимо, не могут быть реализованы, если система взаимодействует со своим окружением.

Найдем уравнение движения, которому подчиняется матрица плотности. Для этого продифференцируем по времени выражение (2.7):

$$\frac{\partial \rho_{nm}}{\partial t} = \sum_j W_j \left(\frac{\partial a_{nj}^*(t)}{\partial t} a_{mj}(t) + a_{nj}^*(t) \frac{\partial a_{mj}(t)}{\partial t} \right). \quad (2.13)$$

Для того чтобы найти уравнения, которым удовлетворяют коэффициенты a_{nj} , вспомним, что волновая функция каждого чистого состояния $\psi(j) = \sum_k a_{kj} \psi_k$ в смеси удовлетворяет уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(j)}{\partial t} = H\psi(j), \quad (2.14)$$

где ψ_k – собственные функции некоторого оператора, не зависящие от времени. Подставляя значение волновой функции $\psi(j)$ в (2.14), получаем уравнение для коэффициентов a_n :

$$i\hbar \sum_k \frac{\partial a_{kj}}{\partial t} \psi_k = H \sum_k a_{kj} \psi_k . \quad (2.15)$$

Умножая это уравнение на ψ_m^* и интегрируя, с учетом ортонормированности собственных функций ψ_n , получаем

$$i\hbar \frac{\partial a_{mj}}{\partial t} = \sum_k \int \psi_m^* H \psi_k dV a_{kj} . \quad (2.16)$$

Уравнение для комплексно-сопряженного коэффициента можно записать по аналогии:

$$-i\hbar \frac{\partial a_{nj}^*}{\partial t} = \sum_k \int \psi_n H^* \psi_k^* dV a_{kj}^* . \quad (2.17)$$

Подставляя выражения (2.16), (2.17) в уравнение движения матрицы плотности (2.13) с учетом эрмитовости оператора энергии, получаем

$$\frac{\partial \rho_{mn}(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \sum_k (H_{mk} \rho_{kn} - \rho_{mk} H_{kn}) . \quad (2.18)$$

Переходя от матричных обозначений к операторным и используя определение оператора Лиувилля iL

$$iLA = \frac{1}{i\hbar} [A, H], \quad [A, H] = AH - HA, \quad (2.19)$$

получаем уравнение Лиувилля для квантовых систем

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL \right) \rho(t) = 0 . \quad (2.20)$$

Уравнение (2.20) позволяет найти значение $\rho(t)$ во все последующие моменты времени, если задано значение $\rho(t_0)$ в некоторый начальный момент времени t_0 .

Следует обратить внимание на то, что уравнение движения для матрицы плотности отличается знаком от уравнения движения оператора в представлении Гейзенберга:

$$\frac{dA(t)}{dt} = iLA(t), \quad A(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}Ht\right)A\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right) = e^{iL}A. \quad (2.21)$$

Уравнение Лиувилля является обратимым во времени, и так же, как и в случае классической механики, его решение давало бы наиболее полное описание системы. Не следует думать, однако, что точное решение уравнения Лиувилля дает правильное описание необратимой динамики макроскопических систем. Проблема выглядит значительно сложнее. Для классических систем необратимое поведение связано со слабой устойчивостью решений, определяющих эволюцию фазовой точки в фазовом пространстве. В случае квантовых систем пока такой ясности нет, но ситуация представляется аналогичной. Нет никакого смысла стремиться получить точное решение уравнения Лиувилля. Физически осмысленный результат получается лишь в результате некоторого огрубленного (усредненного) описания. По этой причине все современные методы неравновесной статистической механики представляют собой различные варианты построения такого огрубленного описания.

1.2. Линейная реакция системы на механическое возмущение

Существует широкий класс задач, связанных с неравновесными процессами, которые могут быть корректно сформулированы и решены в рамках общего формализма равновесной теории. Речь идет о распространенной ситуации, когда система, исходно находящаяся в состоянии равновесия, выводится из него достаточно слабым внешним воздействием. Именно с таким классом задач имеет дело теория линейного отклика, причем для их решения существует хорошо разработанный общий подход, изложению которого и посвящена данная лекция.

Можно выделить два широких класса внешних возмущений, которые могут действовать на произвольную систему. Механическими возмущениями в статистической термодинамике неравновесных процессов называются возмущения, представляющие действие внешних полей, которые можно полностью описать добавлением к гамильтониану соответствующей энергии взаимодействия системы с полем. Возмущения, которые не допускают такого представления, называют термическими. Примером их может быть действие температурных или концентрационных градиентов и т.п. Ниже мы будем рассматривать только механические возмущения.

Рассмотрим реакцию квантового статистического ансамбля систем с гамильтонианом H_0 , не зависящим от времени, на внешнее возмущение H_1^t , зависящее от времени. Полный гамильтониан системы равен:

$$H = H_0 + H_1^t. \quad (2.22)$$

Предположим, что при $t = -\infty$ внешнее возмущение отсутствовало, то есть:

$$H_1^t \Big|_{t=-\infty} = 0. \quad (2.23)$$

В большинстве практических случаев возмущение H_1^t можно представить в виде:

$$H_1^t = -\sum_j B_j F_j(t), \quad (2.24)$$

где $F_j(t)$ – функции от времени, являющиеся c -числами (внешние поля), а B_j – операторы, не зависящие явно от времени, сопряженные полям $F_j(t)$.

Для определенности рассмотрим адиабатически включающееся периодическое возмущение вида:

$$H_1^t = -\sum_{\omega} e^{\varepsilon t - i\omega t} B_{\omega} \quad (\varepsilon \rightarrow +0), \quad (2.25)$$

где, в силу эрмитовости, $B^+ = B_{-\omega}$.

Как было показано в предыдущем параграфе, статистический оператор ρ удовлетворяет квантовому уравнению Лиувилля (2.20), которое представим в виде:

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H_0 + H_1^t, \rho], \quad (2.26)$$

а начальное условие для него, очевидно, нужно взять в виде:

$$\rho|_{t=-\infty} = \rho_0 = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H_0}{T}}, \quad (2.26)$$

которое означает, что при $t = -\infty$ система находилась в состоянии статистического равновесия и описывалась каноническим ансамблем Гиббса. В качестве начального можно, разумеется, взять и большой канонический ансамбль.

Совершим каноническое преобразование следующего вида:

$$\tilde{\rho} = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} \rho e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}}. \quad (2.27)$$

Тогда уравнение Лиувилля приводится к виду (представление взаимодействия):

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} &= -H_0 e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} \rho e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} + e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} \rho e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} H_0 + e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} = \\ &= -e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} [H_0, \rho] e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} + e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} [H_0 + H_1^t, \rho] e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} (H_1^t \rho - \rho H_1^t) e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} = \\ &= e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} H_1^t e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} \rho e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} - e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} \rho e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} H_1^t e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} = [H_1^t(t), \tilde{\rho}(t)], \end{aligned} \quad (2.28)$$

с начальным условием

$$\tilde{\rho}|_{t=-\infty} = \rho_0 \quad (2.29)$$

и где ввели

$$H_1^t(t) = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} H_1^t e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} \quad (2.30)$$

– оператор возмущения в гейзенберговском представлении с гамильтонианом H_0 , что по отношению к полному гамильтониану (2.22) дает представление взаимодействия.

Проинтегрировав уравнение (2.28) и приняв во внимание начальное условие (2.29), приведем уравнение (2.28) к интегральному уравнению

$$\tilde{\rho}(t) = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} \rho e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} = \rho_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t [H_1^t(t'), \tilde{\rho}(t')] dt' \quad (2.31)$$

или, переходя к исходной матрице плотности $\rho(t)$:

$$\rho(t) = \rho_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} [H_1^t(t'), \tilde{\rho}(t')] e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} dt' = \rho_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t e^{-\frac{iH_0(t-t')}{\hbar}} [H_1^t, \rho] e^{\frac{iH_0(t-t')}{\hbar}} dt', \quad (2.32)$$

где использовали (2.30).

Если возмущение H_1^t мало, то решение уравнения (2.32) можно получить итерациями, принимая ρ_0 в качестве нулевого приближения. В первом приближении будем иметь:

$$\rho(t) = \rho_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t e^{-\frac{iH_0(t-t')}{\hbar}} [H_1^t, \rho_0] e^{\frac{iH_0(t-t')}{\hbar}} dt' = \rho_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t [H_1^t(t'-t), \rho_0] dt'. \quad (2.33)$$

Второе слагаемое в правой части, фактически, представляет собой неравновесную добавку к матрице плотности, вычисленную в линейном приближении по внешнему воздействию. Пока мы еще не использовали явный вид ρ_0 .

Формула (2.33) позволяет вычислить в линейном приближении по H_1^t среднее значение любой наблюдаемой физической величины, представляемой соответствующим оператором A :

$$\begin{aligned}
\langle A \rangle^t &= \text{Sp}(\rho(t)A) = \text{Sp}(\rho_0 A) + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \text{Sp}([H_1'(t'-t), \rho_0]A) dt' = \\
&= \langle A \rangle_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \text{Sp}([A, H_1'(t'-t)]\rho_0) dt' = \langle A \rangle_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \text{Sp}([A(t), H_1'(t')]\rho_0) dt' = \\
&= \langle A \rangle_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \langle [A(t), H_1'(t')] \rangle_0 dt'.
\end{aligned}
\tag{2.34}$$

При выводе уравнения (2.34) мы воспользовались формулой (2.33) и учли инвариантность операции Sp относительно циклической перестановки операторов:

$$\text{Sp}([H_1'(t'-t), \rho_0]A) = \text{Sp}(\rho_0[A, H_1'(t'-t)]),$$

причем

$$A(t) = e^{\frac{iH_0 t}{\hbar}} A e^{-\frac{iH_0 t}{\hbar}} \tag{2.35}$$

– оператор A в гейзенберговском представлении, а $\langle \dots \rangle_0 = \text{Sp} \rho_0 \dots$ – усреднение с равновесной матрицей плотности. Последнее обстоятельство означает, по сути дела, что неравновесная задача линейного отклика системы сводится к задаче равновесной теории, поскольку все средние, которые нужно теперь вычислять, являются равновесными. Этот замечательный результат позволяет применить мощный аппарат равновесной статистической механики для решения таких, слабо неравновесных, задач.

Выражение (2.34) описывает реакцию (отклик) среднего значения оператора A на включение взаимодействия H_1^t . Заметим, что здесь мы имеем дело с запаздывающей реакцией – отклик возникает в моменты времени, следующие за включением взаимодействия, что является выражением принципа причинности.

Введем в рассмотрение запаздывающую двухвременную (коммутаторную) функцию Грина (Боголюбов, Тябликов), определяемую для двух произвольных операторов A и B как [3]

$$G_{AB}(t, t') = \lll A(t), B(t') \ggg = \theta(t - t') \frac{1}{i\hbar} \langle [A(t), B(t')] \rangle_0, \quad (2.36)$$

где

$$\theta(t - t') = \begin{cases} 1, & \text{при } t \geq t' \\ 0, & \text{при } t < t'. \end{cases} \quad (2.37)$$

Через функцию Грина выражение (2.34) можно представить в виде

$$\langle A \rangle^t = \langle A \rangle_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \lll A(t), H_1'(t') \ggg dt'. \quad (2.38)$$

В результате задача сводится к вычислению соответствующих двухвременных функций Грина, для чего существует хорошо разработанный математический аппарат [3].

Физический смысл запаздывающей двухвременной функции Грина легко понять, рассмотрев реакцию системы на мгновенное δ -образное возмущение вида:

$$H_1^t = B\delta(t - t_0), \quad (2.39)$$

подстановка которого в (2.38), дает:

$$\langle A \rangle^t - \langle A \rangle_0 = \lll A(t), B(t_0) \ggg. \quad (2.40)$$

Существует несколько хорошо разработанных подходов к расчету таких функций Грина. Мы кратко опишем лишь подход, основанный на методе уравнений движения (цепочек) [3]. Уравнение движения для функции Грина (2.36) легко получить из общего уравнения движения произвольного квантового оператора в представлении Гейзенберга:

$$i\hbar \frac{dA(t)}{dt} = [A, H]. \quad (2.41)$$

Дифференцируя (2.36) по t , получим уравнение:

$$i\hbar \frac{dG_{AB}(t,t')}{dt} = \frac{d\theta(t-t')}{dt} \langle [A(t), B(t')] \rangle_0 + \theta(t-t') \langle [\frac{dA(t)}{dt}, B(t')] \rangle_0. \quad (2.42)$$

Учитывая, что $d\theta(t)/dt = \delta(t)$ и уравнение движения для оператора $A(t)$ (2.41), запишем уравнение движения для функций Грина в виде:

$$i\hbar \frac{dG_{AB}(t,t')}{dt} = \delta(t-t') \langle [A, B] \rangle_0 + \langle\langle [A(t), H(t)], B(t') \rangle\rangle. \quad (2.43)$$

В правую часть (2.43) входят двухвременные функции Грина, вообще говоря, более высокого порядка, чем исходная, что связано с наличием нетривиального взаимодействия практически в любой многочастичной системе. Для этих функций Грина можно опять составить уравнения движения типа (2.43) и получить цепочку зацепляющихся уравнений для функций Грина. Цепочка эта, вообще говоря, бесконечна, и мы имеем тут дело с бесконечной системой интегро-дифференциальных уравнений, которую, конечно, нельзя решить в общем виде. Однако в практических случаях эту цепочку, как правило, удается “расцепить”, выразив тем или иным способом высшие функции Грина через низшие. Тогда возникает конечная система уравнений (или даже одно уравнение), которую уже можно решить. Общий рецепт расцепления отсутствует, это вопрос искусства теоретика, решающего ту или иную конкретную задачу. Примеры успешного решения ряда моделей таким методом можно найти в [3].

1.3. Электропроводность и магнитная восприимчивость

Рассмотрим реакцию системы на внешнее электрическое поле. Возмущение (2.25) имеет при этом вид:

$$H_1^t = -(\mathbf{E}\mathbf{P})e^{it} \cos \omega t = -\sum_{\beta} E_{\beta} P_{\beta}(t)e^{it} \cos \omega t, \quad (2.44)$$

где \mathbf{E} – среднее электрическое поле в среде, играющее роль внешней “силы”,

$$\mathbf{P} = \sum_j q_j \mathbf{r}_j, \quad (2.45)$$

- вектор поляризации, рассматриваемый как квантово-механический оператор, q_j – заряд j -й частицы, \mathbf{r}_j – радиус-вектор ее положения. Под влиянием этого возмущения, в соответствии с (2.38), в системе возникает электрический ток:

$$\langle J_\alpha \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle J_\alpha(t), H_1'(t') \rangle\rangle dt', \quad (2.46)$$

где

$$J_\alpha(t) = \dot{P}_\alpha(t) = \sum_j q_j \dot{r}_{j\alpha} \quad (2.47)$$

- оператор электрического тока, $\dot{r}_{j\alpha}$ - компонента скорости j -й частицы. В формуле (2.46) нет постоянного слагаемого, т.к. в статистическом равновесии ток равен нулю, $\langle J_\alpha \rangle_0 = 0$.

С учетом (2.44) выражение (2.46) запишется в виде:

$$\begin{aligned} \langle J_\alpha \rangle &= - \sum_\beta \int_{-\infty}^{\infty} dt' \langle\langle J_\alpha(t), P_\beta(t') \rangle\rangle E_\beta e^{st'} \cos \omega t' = \\ &= - \sum_\beta \int_{-\infty}^{\infty} dt' \langle\langle J_\alpha, P_\beta(t' - t) \rangle\rangle E_\beta e^{st'} \cos \omega t' = \\ &= - \sum_\beta \operatorname{Re} \left\{ E_\beta e^{(\varepsilon - i\omega)t} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \langle\langle J_\alpha, P_\beta(t_1) \rangle\rangle e^{(\varepsilon - i\omega)t_1} \right\} = \sum_\beta \operatorname{Re} \left\{ \sigma_{\alpha\beta}(\omega) E_\beta e^{(\varepsilon - i\omega)t} \right\}, \end{aligned} \quad (2.48)$$

где

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = - \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \langle\langle J_\alpha, P_\beta(t_1) \rangle\rangle e^{(\varepsilon - i\omega)t_1} \quad (2.49)$$

- тензор электропроводности в периодическом поле.

Таким образом, адиабатическое включение электрического поля приводит к возникновению электрического тока в системе с конечной проводимостью, т.е. к необратимому процессу. Статическая проводимость получается из (2.49) предельным переходом $\omega \rightarrow 0$:

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \ll J_{\alpha}, P_{\beta}(t_1) \gg e^{\varepsilon t_1}. \quad (2.50)$$

Используя (2.36), формулу (2.50) перепишем к виду:

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^0 dt_1 \langle [J_{\alpha}, P_{\beta}(t_1)] \rangle_0 e^{\varepsilon t_1}. \quad (2.51)$$

Задача. Вычислить тензор статической проводимости, предполагая, что

$$P_{\beta}(t) = P_{\beta} e^{-|t|/\tau}, \quad (2.52)$$

где τ - некоторое время релаксации.

Решение. Из (2.51) получим

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^0 dt_1 \langle [J_{\alpha}, P_{\beta}] \rangle_0 e^{(\varepsilon+1/\tau)t_1}. \quad (2.53)$$

Вычисляем коррелятор, входящий в правую часть (2.53)

$$[J_{\alpha}, P_{\beta}] = \left[\sum_i \frac{e}{m} p_{i\alpha}, \sum_j e x_{j\beta} \right] = \frac{e^2}{m} \sum_{i,j} [p_{i\alpha}, x_{j\beta}] = -i\hbar N \frac{e^2}{m} \delta_{\alpha\beta}, \quad (2.54)$$

где N – число частиц, и мы воспользовались стандартным коммутационным соотношением: $[p_{i\alpha}, x_{j\beta}] = -i\hbar \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}$. В результате получаем:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{Ne^2}{m} \delta_{\alpha\beta} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{(\varepsilon+1/\tau)t_1} = \frac{Ne^2}{m} \tau \delta_{\alpha\beta}, \quad (2.55)$$

или, в расчете на единицу объема:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{ne^2}{m} \tau \delta_{\alpha\beta}, \quad (2.56)$$

что представляет собой обычную формулу Друде. Подчеркнем, что “настоящей” задачей микроскопической теории является, конечно, вывод поведения типа (2.52) из той или иной модели и расчет

соответствующей зависимости τ от температуры для различных механизмов рассеяния.

Рассмотрим теперь отклик на включение однородного в пространстве переменного (периодического) внешнего магнитного поля $\mathbf{H}(t)$ с частотой ω :

$$\mathbf{H}(t) = \mathbf{H}e^{\varepsilon t} \cos \omega t. \quad (2.57)$$

Этому возмущению соответствует оператор (2.25) вида:

$$H_1^t = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}(t) = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}e^{\varepsilon t} \cos \omega t, \quad (2.58)$$

где \mathbf{M} – оператор полного магнитного момента системы. Под влиянием этого возмущения магнитный момент системы меняется, согласно (2.38), как:

$$\langle M_\alpha \rangle = \langle M_\alpha \rangle_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle M_\alpha(t), H_1^t(t') \rangle\rangle dt', \quad (2.59)$$

где $\langle M_\alpha \rangle_0$ – средняя проекция магнитного момента на ось α в состоянии статистического равновесия. Принимая во внимание (2.58), формулу (2.59) запишем в виде:

$$\begin{aligned} \langle M_\alpha \rangle &= \langle M_\alpha \rangle_0 - \sum_{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \langle\langle M_\alpha(t), M_\beta(t') \rangle\rangle H_\beta e^{\varepsilon t'} \cos \omega t' = \\ &= \langle M_\alpha \rangle_0 - \sum_{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \langle\langle M_\alpha, M_\beta(t' - t) \rangle\rangle H_\beta e^{\varepsilon t'} \cos \omega t' = \\ &= - \sum_{\beta} \operatorname{Re} \left\{ H_\beta e^{(\varepsilon - i\omega)t} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \langle\langle M_\alpha, M_\beta(t_1) \rangle\rangle e^{(\varepsilon - i\omega)t_1} \right\} = \sum_{\beta} \operatorname{Re} \left\{ \chi_{\alpha\beta}(\omega) H_\beta e^{(\varepsilon - i\omega)t} \right\}, \end{aligned} \quad (2.60)$$

где

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = - \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \langle\langle M_\alpha, M_\beta(t_1) \rangle\rangle e^{(\varepsilon - i\omega)t_1} \quad (2.61)$$

- тензор магнитной восприимчивости в периодическом магнитном поле.

ЛЕКЦИЯ 3. КВАЗИРАВНОВЕСНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Эволюцию во времени неравновесного состояния макроскопической системы можно описать с помощью неравновесного статистического оператора $\rho(t,0)$ (НСО), удовлетворяющего уравнению Лиувилля (2.20):

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\rho(t,0) = 0, \quad iLA = \frac{1}{i\hbar}[A, H] \equiv \dot{A}. \quad (3.1)$$

В уравнении (3.1) величина $\rho(t, 0)$ имеет два временных аргумента. Первый временной аргумент описывает зависимость статистического оператора от времени t , связанную с явной зависимостью параметров от величины t . Например, это может быть зависимость температуры, дрейфовой скорости и т.д. от времени. Вторым временным аргументом t – это обычная гейзенберговская зависимость оператора от времени, при этом, поскольку $\rho(t,0)$ является интегралом движения, то

$$\rho(t,t) = \exp(iLt)\rho(t,0) = \rho(0,0). \quad (3.2)$$

Уравнение Лиувилля в этих обозначениях можно записать также в виде:

$$\frac{d\rho(t,t)}{dt} = 0. \quad (3.3)$$

Если в начальный момент времени t_0 статистический оператор известен и равен $\rho(t_0, 0)$, то решение задачи Коши для НСО определяется выражением:

$$\rho(t,0) = \exp[-iL(t-t_0)]\rho(t_0,0), \quad (3.4)$$

а временная зависимость средних для оператора некоторой физической величины A имеет вид:

$$\langle A \rangle^t = \text{Sp}(A\rho(t,0)) = \text{Sp}(\rho(t_0,0)\exp[iL(t-t_0)]A). \quad (3.5)$$

При выводе последнего соотношения мы воспользовались свойством циклической перестановки операторов под знаком шпура и выражением (2.21) для оператора гейзенберговской эволюции.

Следует отметить, что приведенные выше соотношения относятся к частному случаю систем, гамильтониан которых не зависит от времени.

Формулы (3.1) – (3.5) соответствуют точному динамическому описанию системы, которое является ненаблюдаемым для систем со слабой устойчивостью. Предположим, что начиная с некоторого момента времени τ , которое определяет порядок времени размешивания в системе, измеримыми величинами для исследуемой системы будут средние значения $\langle P_n \rangle^t$ некоторой совокупности операторов P_n . По этой причине можно *предполагать*, что по истечении времени τ в системе исчезнет память о начальном распределении $\rho(t_0, 0)$ и эволюция системы будет определяться только ее общими статистическими свойствами.

Тогда для рассмотрения достаточно далекой асимптотики $t \gg \tau$ можно вообще не рассматривать те корреляции, которые распадаются (т.е. становятся пренебрежимо малыми) за время $t \approx \tau$. Эта идея, высказанная Н. Н. Боголюбовым, лежит в основе метода неравновесного статистического оператора. Если мы её примем, то истинное начальное условие для уравнения Лиувилля

$$\lim_{t \rightarrow t_0} \rho(t, 0) = \rho(t_0, 0) \quad (3.6)$$

(которое, кстати, мы все равно не знаем) можно без ущерба заменить идеализированным условием, состоящим в том, что и в начальный момент времени неравновесный статистический оператор считается функционалом только от тех же переменных $\langle P_n \rangle^t$, которые оказываются долгоживущими или измеримыми на временах $t \gg \tau$. Поэтому, как следует из решения уравнения Лиувилля (3.4), $\rho(t, 0)$ будет функционалом от $\langle P_n \rangle^t$ и во все последующие моменты времени.

Обсудим теперь другое важнейшее положение излагаемого метода. Пусть мы имеем систему, состояние которой на

интересующем нас этапе эволюции описывается набором средних (измеримых) величин $\langle P_n \rangle^t$. Наряду с неравновесным статистическим оператором $\rho(t,0)$ введем *квазиравновесный статистический оператор* $\rho_q(t,0)$, эквивалентный неравновесному статистическому оператору в том смысле, что средние значения операторов P_n равны между собой во все моменты времени для равновесного и квазиравновесного распределений:

$$\langle P_n \rangle^t = \text{Sp}(P_n \rho(t,0)) = \text{Sp}(P_n \rho_q(t,0)). \quad (3.7)$$

Условие (3.7) является новым предположением и позволяет построить термодинамику неравновесной системы.

Смысл квазиравновесного распределения будет выясняться по мере дальнейшего изложения. Исходя из того, что такое распределение ввести можно и что это распределение будет некоторым функционалом от средних значений наблюдаемых величин $\langle P_n \rangle^t$, будем считать, что распределение $\rho_q(t, 0)$ является функционалом от наблюдаемых средних $\langle P_n \rangle^t$, взятых в один и тот же момент времени t . Тогда, считая, что $\rho_q(t, 0)$ зависит от времени только через зависимость средних $\langle P_n \rangle^t$ от времени, получаем

$$\frac{\partial \rho_q(t,0)}{\partial t} = \sum_n \frac{\partial \rho_q(t,0)}{\partial \langle P_n \rangle^t} \frac{\partial \langle P_n \rangle^t}{\partial t}. \quad (3.8)$$

Уравнение (3.8) позволяет дать еще одну интерпретацию операторов P_n . Эти операторы являются *базисными операторами* в гильбертовом пространстве, и эволюция во времени любого оператора может быть выражена через эволюцию совокупности базисных операторов. Из уравнения (3.8) следует, что квазиравновесное распределение не удовлетворяет уравнению Лиувилля. Выражение для производной по времени для величин $\langle P_n \rangle^t$ можно получить, если воспользоваться уравнением (3.7). Дифференцируя это уравнение по времени с учетом уравнения Лиувилля (3.1), получаем

$$\frac{\partial \langle P_n \rangle^t}{\partial t} = \langle \dot{P}_n \rangle^t. \quad (3.9)$$

При выводе последнего выражения мы воспользовались определением оператора Лиувилля (2.20) и учли, что

$$\begin{aligned} \langle \dot{P}_n \rangle^t &= -\text{Sp}(P_n iL\rho(t,0)) = -\frac{1}{i\hbar} \text{Sp}(P_n[\rho(t,0), H]) = \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \text{Sp}([H, P_n]\rho(t,0)) = \text{Sp}(\dot{P}_n\rho(t,0)). \end{aligned} \quad (3.10)$$

Уравнение (3.10) можно рассматривать как обобщенное кинетическое уравнение.

Для того чтобы сделать еще один шаг в понимании смысла введенного квазиравновесного распределения, вычислим энтропию системы, предполагая, что квазиравновесный ансамбль систем удалось приготовить. Определим энтропию квазиравновесной системы выражением:

$$S(t) = -\text{Sp}(\rho_q(t,0) \ln \rho_q(t,0)), \quad (3.11)$$

а величину

$$\hat{S}(t) = -\ln \rho_q(t,0) \quad (3.12)$$

будем называть оператором энтропии.

Найдем производство энтропии в системе. Термин «производство энтропии» заимствован из феноменологической термодинамики необратимых процессов [2] и означает полную производную по времени от среднего значения энтропии системы. Для равновесных систем производство энтропии равно нулю, а для неравновесной – положительно. Дифференцируя уравнение (3.11) по времени, получаем

$$\dot{S}(t) = -\frac{\partial}{\partial t} \text{Sp}(\rho_q(t,0) \ln \rho_q(t,0)) = \text{Sp}\left(\frac{\partial}{\partial t} \rho(t,0) \hat{S}(t)\right) =$$

$$\begin{aligned}
&= \text{Sp} \left(\left[\frac{\partial}{\partial t} \rho(t,0) \right] \hat{S}(t) + \rho(t,0) \frac{\partial}{\partial t} \hat{S}(t) \right) = \\
&= \text{Sp} \left([-iL\rho(t,0)] \hat{S}(t) + \rho(t,0) \frac{\partial}{\partial t} \hat{S}(t) \right) = \text{Sp} \left(\dot{\hat{S}}(t,0) \rho(t,0) \right), \quad (3.13)
\end{aligned}$$

$$\dot{\hat{S}}(t,0) = \left(\frac{\partial}{\partial t} + iL \right) \hat{S}(t,0). \quad (3.14)$$

При выводе формулы (3.13) мы учли, что: (а) $\ln \rho_q(t,0)$ является линейным по операторам P_n , (это свойство будет показано ниже) и поэтому (см. (3.7))

$$\text{Sp} \left(\rho_q(t,0) \ln \rho_q(t,0) \right) = \text{Sp} \left(\rho(t,0) \ln \rho_q(t,0) \right), \quad (3.15)$$

а также что (б) $\rho(t,0)$ является интегралом движения. Величину $\dot{\hat{S}}(t,0)$ будем называть оператором производства энтропии.

Поскольку $S(t)$ также является функционалом от $\langle P_n \rangle^t$, то, используя уравнение (3.9), получаем

$$\frac{\partial S(t)}{\partial t} = \sum_n \frac{\delta S(t)}{\delta \langle P_n \rangle^t} \langle \dot{P}_n \rangle^t. \quad (3.16)$$

Вводя обозначение

$$\frac{\delta S(t)}{\delta \langle P_n \rangle^t} \equiv F_n(t), \quad (3.17)$$

для производства энтропии получаем простое уравнение

$$\frac{\partial S(t)}{\partial t} = \sum_n F_n(t) \langle \dot{P}_n \rangle^t, \quad (3.18)$$

которое совпадает по форме с производством энтропии в феноменологической неравновесной термодинамике Онсагера (1.15). Знак δ в формуле (3.16) означает функциональную производную. Согласно Онсагеру, производство энтропии в системе равно сумме произведений обобщенной термодинамической силы на

сопряженный термодинамический поток. Выражение (3.18) имеет в точности такую же структуру и поэтому позволяет интерпретировать величину $F_n(t)$ как обобщенную термодинамическую силу, а $\langle \dot{P}_n \rangle^t$ – как обобщенный термодинамический поток.

Интересно выяснить, каким должен быть явный вид квазиравновесного распределения. Ясно, что определение $\rho_q(t,0)$ может быть неоднозначным, поскольку к этому распределению предъявляется пока только одно требование: оно должно быть функционалом от $\langle P_n \rangle^t$. Выражение (3.11), задающее связь квазиравновесного распределения с энтропией, позволяет однозначным образом определить $\rho_q(t,0)$. Потребуем, чтобы $\rho_q(t,0)$ удовлетворял принципу максимума информационной энтропии

$$S(t) = -\text{Sp}(\rho_q(t,0) \ln \rho_q(t,0))$$

при дополнительных условиях: а) как бы ни варьировалось искомое распределение, наблюдаемые средние значения базисных операторов должны оставаться *неизменными*:

$$\text{Sp}(P_n \rho_q(t,0)) = \langle P_n \rangle^t; \quad (3.19)$$

б) при вариации распределения должно сохраняться условие нормировки

$$\text{Sp}(\rho_q(t,0)) = 1. \quad (3.20)$$

Условия экстремальности выражения (3.11) совместно с ограничениями (3.19), (3.20), накладываемыми на возможные вариации $\rho_q(t,0)$, ставят задачу на условный экстремум функционала $S(t)$.

Хорошо известно, что задача на условный экстремум функционала $S(t)$ с помощью введения лагранжевых множителей может быть сведена к задаче отыскания безусловного экстремума некоторого другого функционала $\mathcal{L}(\rho_q(t,0))$:

$$\mathcal{L} = -\text{Sp}(\rho_q \ln \rho_q) - \sum_n F_n(t) \text{Sp}(\rho_q P_n) - (\Omega(t) - 1) \text{Sp}(\rho_q). \quad (3.21)$$

В выражении (3.21) $F_n(t)$ и $(\Omega(t) - 1)$ – лагранжевы множители. Вычисляя вариацию по ρ_q левой и правой частям выражения (3.21), получаем

$$\delta\mathcal{L} = -\text{Sp}\left(\left[\ln \rho_q + \sum_n F_n(t) P_n + \Omega(t)\right] \delta\rho_q\right). \quad (3.22)$$

Из условия экстремальности следует, что $\delta\mathcal{L} = 0$. Поэтому, учитывая, что величина $\delta\rho_q$ является произвольной, а шпур в правой части формулы (3.22) все равно должен быть равен нулю, имеем

$$\ln \rho_q + \sum_n F_n(t) P_n + \Omega(t) = 0. \quad (3.23)$$

Из формулы (3.23) уже легко получить явный вид квазиравновесного статистического оператора:

$$\rho_q = \exp\left(-\left[\sum_n F_n(t) P_n + \Omega(t)\right]\right). \quad (3.24)$$

В выражении (3.24) лагранжевы множители еще не определены, и для их нахождения необходимо использовать уравнения (3.19), (3.20). Чтобы лучше понять смысл параметров, входящих в определение (3.24), сравним его с большим каноническим распределением Гиббса

$$\rho_0 = \frac{1}{Z} \exp(-\beta[H - \mu N]). \quad (3.25)$$

В этом выражении Z – статистическая сумма, μ – химический потенциал системы, H и N – операторы Гамильтона и числа частиц, β – обратная температура в энергетических единицах.

Из сравнений формул (3.24), (3.25) следует, что равновесное распределение – это распределение с заданным значением энергии и числа частиц, а квазиравновесное – это распределение с заданным значением средних $\langle P_n \rangle^t$. Величина $\Omega(t)$ в выражении (3.24) носит

название функционала Масье – Планка и, как и статистическая сумма Z , определяется условием нормировки

$$\text{Sp}(\rho_q) = \text{Sp} \left(\exp \left(- \sum_n F_n(t) P_n \right) \right) \exp(-\Omega(t)) = 1 \Rightarrow$$

$$\Omega(t) = \ln \text{Sp} \left(\exp \left(- \sum_n F_n(t) P_n \right) \right). \quad (3.26)$$

Выбор параметров P_n и функций $F_n(t)$ зависит от конкретной задачи. В частном случае гидродинамического режима, когда измеримыми величинами являются энергия системы, дрейфовый (т.е. переносимый частицами) импульс и число частиц, набор операторов P_n и сопряженных им термодинамических функций $F_n(t)$ может быть выбран следующим образом:

$$\{P_n\} = \{H, \vec{P}, N\}, \quad \{F_n(t)\} = \{\beta(t), \beta(t)m\vec{V}(t), \beta(t)\mu(t)\}.$$

Здесь \vec{P} – оператор суммарного импульса частиц системы, \vec{V} – их дрейфовая скорость, m – масса.

Перейдем теперь к построению термодинамики квазиравновесного распределения.

Используя определения (3.11) и (3.24), запишем выражение для энтропии системы

$$S(t) = \sum_n F_n(t) \langle P_n \rangle^t + \Omega(t). \quad (3.27)$$

Это уравнение можно рассматривать как преобразование Лежандра – переход от одного термодинамического потенциала к другому (от $\Omega(t)$ к $S(t)$) для неравновесной системы. Это становится совершенно очевидным, если произвести вариацию функционала Масье – Планка (3.27):

$$\delta\Omega(t) = \delta \ln \text{Sp} \left(\exp \left(- \sum_n F_n(t) P_n \right) \right) =$$

$$= -\frac{\sum_m \text{Sp} \left(P_m \delta F_m(t) \exp \left(-\sum_n F_n(t) P_n \right) \right)}{\text{Sp} \left(\exp \left(-\sum_n F_n(t) P_n \right) \right)} = -\sum_m \langle P_m \rangle^t \delta F_m(t). \quad (3.28)$$

Последнее выражение в правой части формулы (3.28) записано с учетом соотношений (3.7), (3.24), (3.26).

С другой стороны, используя определение энтропии (3.27) и явный вид квазиравновесного распределения (3.24), получаем

$$\delta S(t) = \sum_n \left(F_n(t) \delta \langle P_n \rangle^t + \langle P_n \rangle^t \delta F_n(t) \right) + \delta \Omega(t). \quad (3.29)$$

Подставляя в эту формулу значение $\delta \Omega(t)$, определяемое выражением (3.28), получаем

$$\delta S(t) = \sum_n F_n(t) \delta \langle P_n \rangle^t. \quad (3.30)$$

Соотношения (3.28), (3.30) можно интерпретировать следующим образом: при записи энтропии роль независимых переменных играют величины $\langle P_n \rangle^t$, а при записи функционала Масье–Планка – величины $F_n(t)$.

Полученные результаты позволяют обобщить соотношения Гиббса – Гельмгольца на случай неравновесной термодинамики. Вычисляя функциональную производную от функционала Масье – Планка и используя уравнение (3.28), имеем:

$$\langle P_m \rangle^t = -\frac{\delta \Omega(t)}{\delta F_m(t)}. \quad (3.31)$$

Подставляя этот результат в выражение для энтропии, получаем обобщение соотношений Гиббса – Гельмгольца на случай неравновесной термодинамики:

$$S(t) = \Omega(t) - \sum_m \frac{\delta \Omega(t)}{\delta F_m(t)} F_m(t). \quad (3.32)$$

Эта формула выражает энтропию системы через функционал Масье – Планка. Легко можно получить и обратное соотношение. Действительно, из выражения для вариации энтропии (3.30) получаем

$$F_n(t) = \frac{\delta S(t)}{\delta \langle P_n \rangle^t}. \quad (3.33)$$

Тогда формула для энтропии вновь дает

$$\Omega(t) = S(t) - \sum_n \frac{\delta S(t)}{\delta \langle P_n(t) \rangle^t} \langle P_n(t) \rangle^t. \quad (3.34)$$

Отличие этих соотношений от их равновесных аналогов сводится только к замене частных производных на функциональные.

Для понимания смысла квазиравновесного распределения $\rho_q(t)$ очень важно выяснить, можно ли использовать это распределение для описания неравновесных процессов?

Вычислим производство энтропии в квазиравновесном состоянии. Усредняя оператор производства энтропии

$$\hat{S} = \sum_n (P_n F_n(t)) + \Omega(t), \quad \dot{\hat{S}} = \sum_n (\dot{P}_n F_n(t) + P_n \dot{F}_n(t)) + \dot{\Omega}(t), \quad (3.35)$$

по квазиравновесному распределению, получаем:

$$\langle \dot{S}(t) \rangle_q^t = \text{Sp} \left(\rho_q(t) \left[\sum_n (\dot{P}_n F_n(t) + P_n \dot{F}_n(t)) + \dot{\Omega}(t) \right] \right). \quad (3.36)$$

Учитывая соотношение (3.28), находим

$$\dot{\Omega}(t) = - \sum_m \dot{F}_m(t) \langle P_m \rangle^t. \quad (3.37)$$

Подставляя этот результат в выражение (3.36), получаем

$$\begin{aligned} \langle \dot{S}(t) \rangle_q^t &= \text{Sp} \left(\rho_q(t) \left[\sum_n (\dot{P}_n F_n(t) + (P_n - \langle P_n \rangle^t) \dot{F}_n(t)) \right] \right) = \\ &= \sum_n (\text{Sp}(\rho_q(t) P_n) - \langle P_n \rangle^t) \dot{F}_n(t) + \sum_n F_n(t) \text{Sp}(\rho_q(t) \dot{P}_n) = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_n F_n(t) \text{Sp}(\rho_q(t) \dot{P}_n) = \text{Sp}(\rho_q(t) iL\hat{S}) = \frac{1}{i\hbar} \text{Sp}(\rho_q(t) [\hat{S}, H]) = \\
&= \frac{1}{i\hbar} \text{Sp}([\rho_q(t), \hat{S}]H) = \frac{1}{i\hbar} \text{Sp}([e^{-\hat{S}}, \hat{S}]H) = 0. \quad (3.38)
\end{aligned}$$

При выводе последнего соотношения мы учли (3.19), а также что $\rho_q = \exp(-\hat{S})$, и инвариантность операции Sp относительно циклической перестановки операторов.

Таким образом, производство энтропии в квазиравновесном состоянии равно нулю. Это означает, что в квазиравновесном состоянии отсутствуют потоки, и такое распределение не может описать неравновесное состояние системы. Суммируя все сказанное выше, можно заметить, что квазиравновесное распределение характеризует ансамбль, в котором имеющиеся термодинамические силы как бы скомпенсированы некими причинами и поэтому термодинамические потоки не развиваются. Можно встать и на такую точку зрения: квазиравновесное распределение описывает только что сформированный неравновесный ансамбль частиц, эволюция которого только начинается, поэтому термодинамические потоки еще не развились. При такой интерпретации квазиравновесное распределение можно использовать в качестве начального условия для истинного неравновесного распределения, что и предполагается сделать в дальнейшем.

Подведем некоторые итоги. Исходя из принципа экстремальности информационной энтропии, построено выражение для квазиравновесного статистического оператора (3.24). Смысл этого распределения состоит в том, что оно описывает только что приготовленный ансамбль неравновесных систем, в котором еще не началась эволюция и не развились потоки. Ключевым для понимания метода неравновесного статистического оператора является соотношение (3.19), устанавливающее равенство средних значений базисных операторов P_n , вычисленных с использованием неравновесного и квазиравновесного распределений. Истолковать это

соотношение можно следующим образом. К моменту времени, когда сформировался квазиравновесный ансамбль, единственным набором величин, измеримым в неравновесной системе, был набор переменных P_n . В дальнейшем эволюция системы происходит так, что новых медленно меняющихся динамических переменных не появляется, и средние значения $\langle P_n \rangle^t$ операторов P_n медленно эволюционируют благодаря зависимости от времени сопряженных термодинамических сил $F_n(t)$. Что касается термодинамических сил $F_n(t)$, то они формируются в ходе реальной эволюции системы и будут зависеть от неравновесных процессов, протекающих в системе. Полученные результаты позволяют построить также термодинамику неравновесной системы. Однако до сих пор нам неизвестен явный вид квазиравновесного распределения, поэтому в следующей лекции мы сформулируем уравнение движения для неравновесного статистического оператора, что позволит восстановить явный вид квазиравновесного распределения и развить термодинамику неравновесной системы.

ЛЕКЦИЯ 4. МЕТОД НЕРАВНОВЕСНОГО СТАТИСТИЧЕСКОГО ОПЕРАТОРА

Метод неравновесного статистического оператора был развит в работах Д.Н. Зубарева и В.П. Калашникова (см. [4-13]) и по своей общности сравним с методами построения кинетических уравнений в формализме Мори-Цванцига. Метод успешно применялся к различным задачам необратимых процессов в физике конденсированного состояния: теории ядерной спиновой диффузии, ядерного магнитного резонанса, динамической поляризации ядер, теории спин решеточной релаксации в полупроводниках и т.д. (см. обзор [14]). В настоящее время интерес к методу не угас, а напротив, метод неравновесного статистического оператора активно развивается [15-16], и многие современные проблемы рассматриваются в его рамках (см., например, [17-18]).

4.1. Граничные условия и уравнение Лиувилля для неравновесного статистического оператора

Рассмотрим неравновесную систему, состояние которой на достаточно больших временах описывается набором макроскопических переменных $\langle P_n \rangle^t$. Как уже неоднократно отмечалось, это означает, что только эти величины являются измеримыми в данной системе и что сделанное предположение не нарушает общности рассмотрения. Чаще всего набор величин P_n – это набор гидродинамических квазиинтегралов движения, таких, как энергия, дрейфовый импульс, число частиц и т. д. Однако в качестве величин P_n могут выступать и более мелкоструктурные переменные, например числа заполнения квантовых состояний.

Будем предполагать, что в момент времени t_0 , который для удобства будет отнесен на отрицательную бесконечность (конечно, имеется в виду «физическая бесконечность», т. е. времена, значительно большие, нежели некоторое характерное для данной системы время размешивания, за которое «вымирают» несущественные для дальнейшей эволюции корреляции), приготовлен квазиравновесный ансамбль систем, описываемый квазиравновесным распределением $\rho_q(t)$.

Сформулируем начальное условие для неравновесного статистического оператора $\rho(t)$. Будем полагать, что в момент времени t' неравновесный и квазиравновесный статистические операторы совпадают:

$$\rho(t') = \rho_q(t'). \quad (4.1)$$

Сформулируем теперь условие, позволяющее записать неравновесный статистический оператор в виде некоторого функционала от квазиравновесного распределения. Мы уже отмечали, что квазиравновесный статистический оператор $\rho_q(t)$ не удовлетворяет уравнению Лиувилля и под действием оператора

эволюции будет трансформироваться, в отличие от неравновесного распределения $\rho(t)$, которое является интегралом движения.

Будем считать, что если приготовить квазиравновесное распределение, а затем предоставить системе возможность эволюционировать, то квазиравновесное распределение $\rho_q(t)$ через некоторое время порядка времени размешивания трансформируется в неравновесное распределение $\rho(t)$.

Запишем формальное решение уравнение Лиувилля (3.1) с начальным условием (4.1) в виде

$$\rho(t) = e^{-i(t-t')L} \rho_q(t'). \quad (4.2)$$

Для не слишком коротких промежутков $t-t'$ зависимость распределения (4.2) от начального состояния становится нефизической и ее следует исключить. С этой целью зафиксируем момент времени t_0 и сделаем простейшее предположение, что эволюция с равной вероятностью может начинаться из любого состояния $\rho_q(t')$ в интервале от t_0 до t . Согласно этому предположению, истинное неравновесное распределение $\rho(t)$ равно среднему по начальным моментам времени t' от распределения (4.2), т.е.

$$\rho(t) = \frac{1}{t-t_0} \int_{t_0}^t e^{-i(t-t')L} \rho_q(t') dt', \quad (4.3)$$

где интервал $t-t_0$ должен быть достаточно велик для затухания начальных состояний и формирования необходимых корреляций. С физической точки зрения усреднение решения уравнения Лиувилля по начальным моментам времени можно рассматривать как аналог усреднения по времени наблюдения за системой.

Найдем теперь уравнение движения, которому удовлетворяет неравновесный статистический оператор (4.3). Для этого продифференцируем уравнение (4.3) по времени t :

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = -\frac{1}{(t-t_0)^2} \int_{t_0}^t e^{-i(t-t')L} \rho_q(t') dt' - \frac{1}{t-t_0} \int_{t_0}^t iL e^{-i(t-t')L} \rho_q(t') dt' + \frac{\rho_q(t)}{t-t_0}. \quad (4.4)$$

Используя снова формулу (4.3), приходим к уравнению:

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} + iL\rho(t) = -\frac{\rho(t) - \rho_q(t)}{t-t_0}, \quad (4.5)$$

которое отличается от уравнения Лиувилля (3.1) наличием источника в правой части. В пределе $t-t_0 \rightarrow \infty$ источник будет стремиться к нулю при условии, что $\rho(t) - \rho_q(t)$ остается конечным, и (4.5) совпадает с уравнением Лиувилля.

Чтобы выполнить предельный переход $t-t_0 \rightarrow \infty$ в распределении (3.3), удобно воспользоваться теоремой Абеля

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T}^0 f(t) dt = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \varepsilon \int_{-\infty}^0 f(t) e^{\varepsilon t} dt. \quad (4.6)$$

Это соотношение справедливо, если функция $f(t)$ достаточно гладкая, ограничена снизу, и если существует хотя бы один из пределов. Мы будем предполагать, что распределение (4.2), как функция $t' \leq 0$, удовлетворяет перечисленным выше свойствам. Тогда, записывая предел распределения (4.3) в виде:

$$\lim_{t-t_0 \rightarrow \infty} \frac{1}{t-t_0} \int_{t_0}^t e^{-i(t-t')L} \rho_q(t') dt' = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T}^0 e^{it_1 L} \rho_q(t+t_1) dt_1 \quad (4.7)$$

и применяя теорему Абеля (4.6), мы приходим к выражению:

$$\rho(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \varepsilon \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L} \rho_q(t+t_1) dt_1. \quad (4.8)$$

Причем предел $\varepsilon \rightarrow +0$ должен вычисляться после термодинамического предела ($V \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const}$) в средних значениях, вычисленных с $\rho(t)$.

В дальнейшем будет также удобно использовать для неравновесного распределения формулу

$$\rho(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \varepsilon \int_{-\infty}^t e^{-\varepsilon(t-t')} e^{-i(t-t')L} \rho_q(t') dt', \quad (4.9)$$

которая получается из (4.8) заменой переменной интегрирования.

Покажем, что допредельное статистическое распределение

$$\rho(t) = \varepsilon \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1} e^{i t_1 L} \rho_q(t + t_1) dt_1 \quad (4.10)$$

удовлетворяет уравнению Лиувилля с бесконечно малым источником в правой части. Для этого продифференцируем уравнение (4.10) по времени t :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} &= \varepsilon \int_{-\infty}^0 \exp(\varepsilon t_1) \exp(i L t_1) \frac{d}{dt} \rho_q(t + t_1) dt_1 = \\ &= (\text{интегрируем по частям}) = \\ &= \varepsilon \exp(\varepsilon t_1) \exp(i L t_1) \rho_q(t + t_1) \Big|_{-\infty}^0 - \varepsilon \int_{-\infty}^0 (\varepsilon + i L) \exp(\varepsilon t_1) \exp(i L t_1) \rho_q(t + t_1) dt_1 = \\ &= (\text{учитываем (4.10)}) = \varepsilon \exp(\varepsilon t_1) \exp(i L t_1) \rho_q(t + t_1) \Big|_{-\infty}^0 - \varepsilon \rho(t) - i L \rho(t). \end{aligned} \quad (4.11)$$

Учитывая, что при $t_1 \rightarrow -\infty \exp(\varepsilon t_1) \rightarrow 0$, получаем уравнение Лиувилля, содержащее бесконечно малый источник в правой части:

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} + i L \rho(t) = -\varepsilon (\rho(t) - \rho_q(t)). \quad (4.12)$$

Следует сказать несколько слов о смысле бесконечно малых источников в правой части уравнения движения для неравновесного статистического оператора (4.12). Как известно, уравнение Лиувилля (3.1) является обратимым во времени. Вместе с тем мы хорошо знаем, что в реальных системах имеется спонтанное нарушение симметрии динамических уравнений относительно операции обращения

времени. Таким образом, в динамических уравнениях, исправленных с учетом второго закона термодинамики, должно быть снято вырождение состояний, связанное с симметрией относительно операции обращения времени.

Более последовательно интерпретировать возникновение источников в правой части уравнения (4.12) в духе идеологии квазисредних Н. Н. Боголюбова. Очевидно, что с этих позиций все средние, которые вычисляются при использовании метода неравновесного статистического оператора, являются квазисредними, а член $\varepsilon(\rho(t) - \rho_q(t))$, снимающий вырождение уравнения Лиувилля относительно операции обращения времени, в некотором идеализированном виде учитывает контакт системы с термостатом, приводящий к релаксации неравновесного распределения, если систему предоставить эволюционировать самой себе. Тогда величина ε может быть интерпретирована как обратное время релаксации неравновесного распределения к квазиравновесному.

4.2. Интегральные уравнения и теория возмущений для неравновесного статистического оператора

Рассмотрим схему построения неравновесного статистического оператора в случае, когда гамильтониан системы в явном виде содержит слабое взаимодействие, т.е. может быть представлен в виде:

$$H = H_0 + V, \quad L = L_0 + L_V. \quad (4.13)$$

Наличие малого взаимодействия V позволяет разложить явные выражения для неравновесного статистического оператора в ряд по V до членов нужного порядка. Однако при непосредственном разложении выражения для неравновесного статистического оператора возникают значительные трудности, связанные с быстрым усложнением членов разложения с возрастанием их порядка. Поэтому удобно перейти от явного выражения (4.8) к эквивалентному ему интегральному уравнению. Решение этого уравнения методом

итераций приводит к более удобной и наглядной форме теории возмущений для неравновесного статистического оператора.

Рассмотрим уравнение Лиувилля с источниками (4.12) для неравновесного статистического оператора

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_0 + iL_V \right) \rho(t) = -\varepsilon(\rho(t) - \rho_q(t)). \quad (4.14)$$

Преобразуем уравнение (4.14) в эквивалентное ему интегральное уравнение. Вычитая из правой и левой частей уравнения (4.14) выражение

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_0 \right) \rho_q(t),$$

приведем его к следующему виду:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_0 + \varepsilon \right) \delta\rho(t) = - \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_0 \right) \rho_q(t) + iL_V \rho(t) \right\}, \quad (4.15)$$

где $\delta\rho(t) = \rho(t) - \rho_q(t)$. Вводя оператор эволюции $\exp(itL_0)$ со свободным гамильтонианом H_0 и умножая (4.15) на интегрирующий множитель $\exp(\varepsilon t + itL_0)$, представим левую часть (4.15) в виде полной производной по времени

$$\frac{d}{dt} e^{\varepsilon t} e^{itL_0} \delta\rho(t) = -e^{\varepsilon t} e^{itL_0} \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial t} + iL_0 \right) \rho_q(t) + iL_V \rho(t) \right\}. \quad (4.16)$$

Полагая, что

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} e^{\varepsilon t} e^{itL_0} \delta\rho(t) = 0,$$

проинтегрируем уравнение (4.16) по времени от $-\infty$ до t . Имеем

$$e^{itL_0} \delta\rho(t, 0) = - \int_{-\infty}^t dt_1 e^{\varepsilon(t_1-t)} e^{it_1L_0} \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial t_1} + iL_0 \right) \rho_q(t_1, 0) + iL_V \rho(t_1, 0) \right\}, \quad (4.17)$$

или, положив $t_1 - t \rightarrow t_1$, окончательно

$$\rho(t) = \rho_q(t) - \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L_0} \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial t_1} + iL_0 \right) \rho_q(t+t_1) + iL_V \rho(t+t_1) \right\}. \quad (4.18)$$

Это и есть искомое интегральное уравнение для неравновесного статистического оператора.

Если взаимодействие V не входит явно в выражение для операторов P_n , что мы ниже и будем предполагать, то в уравнении (4.18) первые два члена под знаком интеграла зависят от V лишь неявно, через параметры $F_n(t)$. Поэтому можно считать, что эти члены описывают термические возмущения. Третий член под знаком интеграла в (4.18) явно зависит от взаимодействия V , и можно считать, что он описывает механические возмущения.

Уравнение (4.18) можно записать и в другой форме:

$$\rho(t) = \rho^0(t) - i \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L_0} L_V \rho(t+t_1), \quad (4.19)$$

где

$$\begin{aligned} \rho^0(t) &= \rho_q(t) - \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L_0} \left(\frac{\partial}{\partial t_1} + iL_0 \right) \rho_q(t+t_1) = \\ &= (\text{интегрируем по частям}) = \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} e^{it_1 L_0} \rho_q(t+t_1) \end{aligned} \quad (4.20)$$

есть статистический оператор, не содержащий явной зависимости от взаимодействия V . Согласно (4.20) выражение $\rho^0(t)$ представляет собой инвариантную часть квазиравновесного статистического оператора по отношению к эволюции со свободным гамильтонианом H_0 . Следует отметить, однако, что $\rho^0(t)$ зависит от точных значений функций $F_n(t)$ или $\langle P_n \rangle^t$, определяемых через обобщенные кинетические уравнения, включающие взаимодействия.

Принимая во внимания действие оператора $\exp(itL_0)$

$$\exp(itL_0)A = \exp(itH_0 / \hbar)A \exp(-itH_0 / \hbar),$$

и делая замену

$$\rho(t, t) = e^{iH_0 t/\hbar} \rho(t) e^{-iH_0 t/\hbar}, \quad \rho^0(t, t) = e^{iH_0 t/\hbar} \rho^0(t) e^{-iH_0 t/\hbar}, \quad V(t) = e^{iH_0 t/\hbar} V e^{-iH_0 t/\hbar},$$

приводим (4.19) к виду

$$\rho(t, t) = \rho^0(t, t) + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} [V(t+t_1), \rho(t+t_1, t+t_1)]. \quad (4.21)$$

Последовательно итерируя интегральное уравнение (4.21), получим разложение неравновесного статистического оператора в виде ряда по степеням взаимодействия V :

$$\begin{aligned} \rho(t) = & \rho^0(t) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(i\hbar)^k} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int_{-\infty}^0 dt_2 e^{\varepsilon t_2} \dots \int_{-\infty}^0 dt_k e^{\varepsilon t_k} \times \\ & \times [V(t_1), [V(t_1+t_2), \dots, [V(t_1+t_2+\dots+t_k), \rho^0(t+t_1+\dots+t_k, t+t_1+\dots+t_k)]] \dots]], \end{aligned} \quad (4.22)$$

или в другой форме

$$\begin{aligned} \rho(t) = & \rho^0(t) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(i\hbar)^k} \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \dots \int_{-\infty}^{t_{k-1}} dt_k e^{\varepsilon t_k} \times \\ & \times [V(t_1), [V(t_2), \dots, [V(t_k), \rho^0(t+t_k, t_k)]] \dots]]. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Это разложение очень похоже на разложение Кубо для статистического оператора в теории реакции статистических систем на механические возмущения [2], но теперь $\rho^0(t)$ не есть равновесный статистический оператор, а зависит от времени через макроскопические переменные, и под интегралами в (4.23) присутствуют затухающие множители $e^{\varepsilon t_k}$.

ЛЕКЦИЯ 5. ОБОБЩЕННОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ

Рассмотрим квантовые системы с гамильтонианом:

$$H = H_0 + V, \quad (5.1)$$

где основной член H_0 описывает невзаимодействующие частицы или квазичастицы (возможно, во внешнем переменном поле), а член V - слабое взаимодействие. Мы хотим вывести для таких систем кинетическое уравнение, раскладывая неравновесный статистический оператор $\rho(t)$ по степеням V .

Пусть первый член H_0 гамильтониана обладает свойством:

$$\frac{1}{i\hbar}[P_m, H_0] = i \sum_n \Omega_{mn} P_n, \quad (5.2)$$

т.е. вклад H_0 во временную эволюцию базисных динамических переменных можно учесть точно.

Запишем уравнение Лиувилля с источником (4.12):

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[\rho(t), H_0 + V] = -\varepsilon(\rho(t) - \rho_q(t)), \quad (5.3)$$

где $\rho_q(t)$ – квазиравновесное распределение (3.24)

$$\rho_q(t) = \exp\left(-\Omega(t) - \sum_m F_m(t) P_m\right). \quad (5.4)$$

Множители Лангранжа находятся из условий самосогласования (3.19):

$$\langle P_m \rangle^t = \langle P_m \rangle_q^t. \quad (5.5)$$

Помножим уравнение Лиувилля (5.3) на оператор P_m и вычислим след. В результате получим кинетические уравнения для средних значений $\langle P_m \rangle^t$ в виде:

$$\begin{aligned} \text{Sp}\left(P_m \frac{\partial \rho(t)}{\partial t}\right) + \frac{1}{i\hbar} \text{Sp}(P_m [\rho(t), H_0 + V]) &= -\varepsilon \text{Sp}(P_m (\rho(t) - \rho_q(t))) \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{\partial \langle P_m \rangle^t}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} \text{Sp}(P_m [\rho(t), H_0]) + \frac{1}{i\hbar} \text{Sp}(P_m [\rho(t), V]) &= \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\varepsilon(\langle P_m \rangle^t - \langle P_m \rangle_q^t) = 0 \Rightarrow \\
\Rightarrow &\frac{\partial \langle P_m \rangle^t}{\partial t} - \frac{1}{i\hbar} \text{Sp}(\rho(t)[P_m, H_0]) - \frac{1}{i\hbar} \text{Sp}(\rho(t)[P_m, V]) = 0 \Rightarrow \\
&\Rightarrow \frac{\partial \langle P_m \rangle^t}{\partial t} - i \sum_n \Omega_{mn} \langle P_m \rangle^t = J_m, \tag{5.6}
\end{aligned}$$

где величины

$$J_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{Sp}(\rho(t)[P_m, V]) = \frac{1}{i\hbar} \langle [P_m, V] \rangle^t \tag{5.7}$$

играют роль интегралов столкновений. Здесь мы воспользовались предположением (5.2) и инвариантностью следа при циклической перестановке операторов. Отметим, что источник в уравнении Лиувилля не дает явного вклада в кинетические уравнения из условия согласования (5.5).

Перейдем к интегральному уравнению для $\rho(t)$ (4.18), выведенному в предыдущей лекции

$$\rho(t) = \rho_q(t) - \int_{-\infty}^t dt' e^{-\varepsilon(t-t')} e^{-i(t-t')L_0} \left\{ \frac{\partial}{\partial t'} \rho_q(t') + \frac{1}{i\hbar} [\rho_q(t'), H_0] + \frac{1}{i\hbar} [\rho(t'), V] \right\}. \tag{5.8}$$

Коммутатор $[\rho(t'), V]$ в правой части уравнения (5.8) явно содержит гамильтониан взаимодействия, что удобно для применения теории возмущений. Теперь нам нужно установить зависимость производной $\partial \rho_q(t') / \partial t'$ от взаимодействия. Для этого напомним, что квазиравновесный статистический оператор зависит от времени только через лагранжевы множители $F_m(t)$, которые, в свою очередь, могут быть выражены через средние $\langle P_n \rangle^t$ из условий самосогласования. Поэтому

$$\frac{\partial \rho_q(t)}{\partial t} = \sum_n \frac{\delta \rho_q(t)}{\delta \langle P_n \rangle^t} \frac{\partial \langle P_n \rangle^t}{\partial t} = \{\text{используем (5.6)}\} =$$

$$= \sum_n \frac{\delta \rho_q(t)}{\delta \langle P_n \rangle^t} \left\{ i \sum_l \Omega_{nl} \langle P_l \rangle^t + J_n(t) \right\}. \quad (5.9)$$

Докажем тождество

$$-i \sum_{n,l} \frac{\delta \rho_q(t)}{\delta \langle P_n \rangle^t} \Omega_{nl} \langle P_l \rangle^t = \frac{1}{i\hbar} [\rho_q(t), H_0]. \quad (5.10)$$

Для этого воспользуемся формулами (П2.4) и (П2.5). В результате получаем:

$$\frac{1}{i\hbar} [\rho_q(t), H_0] = \frac{1}{i\hbar} [e^{-\hat{S}(t)}, H_0] = \frac{1}{i\hbar} \int_0^1 dx e^{-x\hat{S}(t)} [H_0, \hat{S}(t)] e^{(x-1)\hat{S}(t)}, \quad (5.11)$$

где $\hat{S}(t)$ - оператор энтропии, и мы воспользовались формулой (П2.5). Принимая во внимание выражение (3.35) для оператора энтропии, находим:

$$\begin{aligned} \frac{1}{i\hbar} [\rho_q(t), H_0] &= \frac{1}{i\hbar} \sum_l F_l(t) \int_0^1 dx e^{-x\hat{S}(t)} [H_0, P_l] e^{(x-1)\hat{S}(t)} = \{ \text{используем (5.2)} \} = \\ &= -i \sum_{n,l} F_l(t) \Omega_{ln} \int_0^1 dx e^{-x\hat{S}(t)} P_n e^{(x-1)\hat{S}(t)}. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Учитывая, что

$$P_n = \frac{\delta}{\delta F_n} \sum_m F_m(t) P_m = \frac{\delta}{\delta F_n} (\hat{S}(t) - \Omega(t)),$$

приведем выражение (5.12) к виду

$$\begin{aligned} \frac{1}{i\hbar} [\rho_q(t), H_0] &= -i \sum_{n,l} F_l(t) \Omega_{ln} \int_0^1 dx e^{-x\hat{S}(t)} \left(\frac{\delta \hat{S}(t)}{\delta F_n} - \frac{\delta \Omega(t)}{\delta F_n} \right) e^{(x-1)\hat{S}(t)} = \\ &= \left\{ -\frac{\delta \Omega(t)}{\delta F_n} = \langle P_n \rangle^t, \text{ см. (3.31)} \right\} = \\ &= -i \sum_{n,l} F_l(t) \Omega_{ln} \int_0^1 dx e^{-x\hat{S}(t)} \left(\frac{\delta \hat{S}(t)}{\delta F_n} + \langle P_n \rangle^t \right) e^{(x-1)\hat{S}(t)}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Докажем, что

$$\sum_{n,l} F_l(t) \Omega_{ln} \langle P_n \rangle^t = 0. \quad (5.14)$$

Действительно, используя (5.2) и выражение для оператора энтропии (3.35), находим

$$\begin{aligned} i \sum_{n,l} F_l(t) \Omega_{ln} \langle P_n \rangle^t &= i \langle \sum_{n,l} F_l(t) \Omega_{ln} P_n \rangle_q^t = \frac{1}{i\hbar} \langle \sum_l F_l(t) [P_n, H_0] \rangle_q^t = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{S}(t), H_0] \rangle_q^t = \frac{1}{i\hbar} \text{Sp} \left(e^{-\hat{S}(t)} [\hat{S}(t), H_0] \right) = \frac{1}{i\hbar} \text{Sp} \left([e^{-\hat{S}(t)}, \hat{S}(t)] H_0 \right) = 0. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Принимая во внимание (5.14), из (5.13) получаем:

$$\begin{aligned} \frac{1}{i\hbar} [\rho_q(t), H_0] &= -i \sum_{n,l} F_l(t) \Omega_{ln} \int_0^1 dx e^{-x\hat{S}(t)} \frac{\delta \hat{S}(t)}{\delta F_n} e^{(x-1)\hat{S}(t)} = \\ &= \{ \text{используем формулу (П2.4)} \} = \\ &= i \sum_{n,l} F_l(t) \Omega_{ln} \frac{\delta}{\delta F_n} e^{-\hat{S}(t)} = i \sum_{n,l} F_l(t) \Omega_{ln} \frac{\delta \rho_q(t)}{\delta F_n}. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Продифференцируем равенство (5.14) по $\langle P_n \rangle^t$, в результате находим:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \langle P_m \rangle^t} \sum_{n,l} F_l(t) \Omega_{ln} \langle P_n \rangle^t &= \sum_{n,l} \frac{\delta F_l(t)}{\delta \langle P_m \rangle^t} \Omega_{ln} \langle P_n \rangle^t + \sum_l F_l(t) \Omega_{lm} = 0 \Rightarrow \\ \sum_l F_l(t) \Omega_{lm} &= - \sum_{n,l} \frac{\delta F_l(t)}{\delta \langle P_m \rangle^t} \Omega_{ln} \langle P_n \rangle^t. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Используя это соотношение, выражение (5.16) перепишем в виде:

$$\begin{aligned} \frac{1}{i\hbar} [\rho_q(t), H_0] &= i \sum_{n,l} F_l(t) \Omega_{ln} \frac{\delta \rho_q(t)}{\delta F_n} = -i \sum_{n,l,m} \frac{\delta F_l(t)}{\delta \langle P_m \rangle^t} \Omega_{lm} \langle P_m \rangle^t \frac{\delta \rho_q(t)}{\delta F_n} = \\ &= -i \sum_{n,l,m} \frac{\delta F_l(t)}{\delta F_n} \Omega_{lm} \langle P_m \rangle^t \frac{\delta \rho_q(t)}{\delta \langle P_m \rangle^t} = \left\{ \frac{\delta F_l(t)}{\delta F_n} = \delta_{ln} \right\} = \end{aligned}$$

$$= -i \sum_{n,m} \Omega_{nm} \langle P_m \rangle^t \frac{\delta \rho_q(t)}{\delta \langle P_n \rangle^t} = -i \sum_{n,l} \Omega_{nl} \langle P_l \rangle^t \frac{\delta \rho_q(t)}{\delta \langle P_n \rangle^t}. \quad (5.18)$$

Таким образом, тождество (5.10) доказано. Используя тождество (5.10), приводим уравнение (5.9) к виду

$$\frac{\partial \rho_q(t)}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} [\rho_q(t), H_0] = \sum_n \frac{\delta \rho_q(t)}{\delta \langle P_n \rangle^t} J_n(t). \quad (5.19)$$

Исключая с помощью (5.19) производную $\partial \rho_q(t') / \partial t'$ в (5.8), получим

$$\rho(t) = \rho_q(t) - \int_{-\infty}^t dt' e^{-\varepsilon(t-t')} e^{-i(t-t')L_0} \left\{ \sum_n \frac{\delta \rho_q(t')}{\delta \langle P_n \rangle^{t'}} J_n(t') + \frac{1}{i\hbar} [\rho(t'), V] \right\}. \quad (5.20)$$

С помощью уравнения (5.20) вычисляем интегралы столкновений (5.7)

$$\begin{aligned} J_m(t) &= \frac{1}{i\hbar} \text{Sp}([P_m, V] \rho(t)) = \frac{1}{i\hbar} \text{Sp}([P_m, V] \rho_q(t)) - \\ &- \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\varepsilon(t-t')} \text{Sp} \left\{ [P_m, V] e^{-i(t-t')L_0} \left\{ \sum_n \frac{\delta \rho_q(t')}{\delta \langle P_n \rangle^{t'}} J_n(t') + \frac{1}{i\hbar} [\rho(t'), V] \right\} \right\} = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle [P_m, V] \rangle_q^t - \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\varepsilon(t-t')} \text{Sp} \left([P_m, V] e^{\frac{i}{\hbar} H_0(t-t')} \left\{ \sum_n \frac{\delta \rho_q(t')}{\delta \langle P_n \rangle^{t'}} J_n(t') + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{i\hbar} [\rho(t'), V] \right\} e^{\frac{i}{\hbar} H_0(t-t')} \right) = \frac{1}{i\hbar} \langle [P_m, V] \rangle_q^t - \\ &- \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\varepsilon(t-t')} \text{Sp} \left(e^{\frac{i}{\hbar} H_0(t-t')} [P_m, V] e^{-\frac{i}{\hbar} H_0(t-t')} \left\{ \sum_n \frac{\delta \rho_q(t')}{\delta \langle P_n \rangle^{t'}} J_n(t') + \frac{1}{i\hbar} [\rho(t'), V] \right\} \right) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle [P_m, V] \rangle_q^t - \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\varepsilon(t-t')} \text{Sp} \left([P_m(t-t'), V(t-t')] \left\{ \sum_n \frac{\delta \rho_q(t')}{\delta \langle P_n \rangle^{t'}} J_n(t') + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{i\hbar} [\rho(t'), V] \right\} \right). \quad (5.21) \end{aligned}$$

Здесь $P_m(t-t'), V(t-t')$ - операторы в представлении Гейзенберга. Подставляем (5.21) в уравнение (5.6), получаем *обобщенное кинетическое уравнение*

$$\frac{\partial \langle P_m \rangle^t}{\partial t} - i \sum_n \Omega_{mn} \langle P_m \rangle^t = \frac{1}{i\hbar} \langle [P_m, V] \rangle_q^t - \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\varepsilon(t-t')} \times \\ \times \text{Sp} \left([P_m(t-t'), V(t-t')] \left\{ \sum_n \frac{\delta \rho_q(t')}{\delta \langle P_n \rangle^{t'}} J_n(t') + \frac{1}{i\hbar} [\rho(t'), V] \right\} \right). \quad (5.22)$$

Уравнения (5.20), (5.21) и (5.22) являются точными. Если рассматривать гамильтониана взаимодействия V как малое возмущение, то можно записать разложения

$$\rho(t) = \rho_q(t) + \sum_{k=1}^{\infty} \rho^{(k)}(t), \quad J_n(t) = \sum_{k=1}^{\infty} J_n^{(k)}(t), \quad (5.23)$$

где $\rho^{(k)}(t)$, $J_n^{(k)}(t)$ имеют k -й порядок по взаимодействию, и решать уравнения (5.20), (5.21) итерациями. Тогда правая часть кинетического уравнения (5.22) находится в виде ряда по степеням взаимодействия.

Если в кинетическом уравнении (5.22) положить $\rho(t', 0) \approx \rho_q(t', 0)$ и $J_n(t) \approx J_n^{(1)}(t)$, где

$$J_n^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle [P_n, V] \rangle_q^t \quad (5.24)$$

- первое приближение для интеграла столкновений, то получим уравнение, справедливое до второго порядка по взаимодействию

$$\frac{\partial \langle P_m \rangle^t}{\partial t} - i \sum_n \Omega_{mn} \langle P_m \rangle^t = \frac{1}{i\hbar} \langle [P_m, V] \rangle_q^t - \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\varepsilon(t-t')} \times \\ \times \text{Sp} \left([P_m(t-t'), V(t-t')] \left\{ \sum_n \frac{\delta \rho_q(t')}{\delta \langle P_n \rangle^{t'}} J_n^{(1)}(t') + \frac{1}{i\hbar} [\rho_q(t'), V] \right\} \right). \quad (5.25)$$

Преобразуем правую часть уравнения (5.25). Для этого отдельно рассмотрим выражение

$$\begin{aligned}
& \text{Sp} \left([P_m(t-t'), V(t-t')] \sum_n \frac{\delta \rho_q(t')}{\delta \langle P_n \rangle^{t'}} J_n^{(1)}(t') \right) = \\
& = \frac{1}{i\hbar} \text{Sp} \left([P_m(t-t'), V(t-t')] \sum_n \frac{\delta \rho_q(t')}{\delta \langle P_n \rangle^{t'}} \langle [P_n, V] \rangle_q^{t'} \right) = \\
& = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \frac{\delta}{\delta \langle P_n \rangle^{t'}} \text{Sp} \left([P_m(t-t'), V(t-t')] \rho_q(t') \right) \langle [P_n, V] \rangle_q^{t'} = \\
& = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle [P_n, V] \rangle_q^{t'} \frac{\delta}{\delta \langle P_n \rangle^{t'}} \langle [P_m(t-t'), V(t-t')] \rangle_q^{t'} = \\
& = -\frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle [V, P_n] \frac{\delta}{\delta \langle P_n \rangle^{t'}} \langle [P_m(t-t'), V(t-t')] \rangle_q^{t'} \rangle_q^{t'}, \tag{5.26}
\end{aligned}$$

а также выражение

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{i\hbar} \text{Sp} \left([P_m(t-t'), V(t-t')] [\rho_q(t', 0), V] \right) = \\
& = \frac{1}{i\hbar} \text{Sp} \left(\rho_q(t', 0), [V, [P_m(t-t'), V(t-t')]] \right) = -\frac{1}{i\hbar} \langle [V, [V(t-t'), P_m(t-t')]] \rangle_q^{t'}. \tag{5.27}
\end{aligned}$$

Принимая во внимание соотношения (5.26) и (5.27), приведем кинетическое уравнение (5.25) к следующему виду

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial \langle P_m \rangle^t}{\partial t} - i \sum_n \Omega_{mn} \langle P_m \rangle^t = \frac{1}{i\hbar} \langle [P_m, V] \rangle_q^t - \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\varepsilon(t-t')} \times \\
& \times \langle [V, [V(t-t'), P_m(t-t')]] + \sum_n P_n \frac{\delta \langle [P_m(t-t'), V(t-t')] \rangle_q^{t'}}{\delta \langle P_n \rangle^{t'}} \rangle_q^{t'}. \tag{5.28}
\end{aligned}$$

Уравнение (5.28) было выведено в работах [19-20]. Подчеркнем, что оно представляет собой наиболее общее кинетическое уравнение второго порядка для средних значений базисных переменных, удовлетворяющих условиям (5.2).

Если $\rho_q(t)$ коммутирует с V , что часто встречается в приложениях, то

$$\langle [P_m, V] \rangle_q^t = \text{Sp}(\rho_q(t)[P_m, V]) = \text{Sp}(P_m[V, \rho_q(t)]) = 0. \quad (5.29)$$

В этом случае кинетическое уравнение (5.28) упрощается и приобретает вид:

$$\frac{\partial \langle P_m \rangle^t}{\partial t} - i \sum_n \Omega_{mn} \langle P_m \rangle^t = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\varepsilon(t-t')} \langle [V, [V(t-t'), P_m(t-t')]] \rangle_q^{t'}, \quad (5.30)$$

который можно переписать иначе

$$\frac{\partial \langle P_m \rangle^t}{\partial t} - i \sum_n \Omega_{mn} \langle P_m \rangle^t = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \langle [[P_m, V], V(t_1)] \rangle_q^{t_1}. \quad (5.31)$$

ЛЕКЦИЯ 6. ПРИЛОЖЕНИЯ МЕТОДА НЕРАВНОВЕСНОГО СТАТИСТИЧЕСКОГО ОПЕРАТОРА

6.1. Основное кинетическое уравнение

Рассмотрим малую подсистему, помещенную в равновесную среду. Гамильтониан полной системы запишем в виде

$$H = H_1 + H_2 + V, \quad (6.1)$$

где

$$H_1 = \sum_{\alpha} E_{\alpha} a_{\alpha}^+ a_{\alpha} \quad (6.2)$$

- гамильтониан малой подсистемы, E_{α} - энергия квазичастиц, a_{α}^+ и a_{α} - операторы рождения и уничтожения квазичастиц в малой подсистеме, H_2 - гамильтониан термостата, явный вид которого нам не понадобится,

$$V = \sum_{\alpha, \beta} \Phi_{\alpha\beta} a_{\alpha}^+ a_{\beta} \quad (6.3)$$

- гамильтониан взаимодействия между малой подсистемой и термостатом, $\Phi_{\alpha\beta} = \Phi_{\beta\alpha}^+$ - операторы, которые действуют только на переменные термостата.

Мы интересуемся кинетической стадией неравновесного процесса в системе, слабо взаимодействующей с термостатом. Поэтому предполагаем, что состояние системы полностью определяется набором средних $\langle P_n \rangle^t = \langle P_{\alpha\beta} \rangle^t = \langle a_\alpha^+ a_\beta \rangle^t$, а термостата - $\langle H_2 \rangle$.

Будем следовать методу неравновесного статистического оператора, описанного в лекциях 4 и 5. Введем квазиравновесное распределение:

$$\rho_q(t) = e^{-\hat{S}(t)}, \quad (6.4)$$

где оператор энтропии определяется выражением

$$\hat{S}(t) = \Omega(t) + \sum_{\alpha,\beta} F_{\alpha\beta}(t) P_{\alpha\beta} + \beta H_2, \quad (6.5)$$

$$\Omega(t) = \ln \text{Sp} \exp \left(- \sum_{\alpha,\beta} F_{\alpha\beta}(t) P_{\alpha\beta} - \beta H_2 \right), \quad (6.6)$$

$F_{\alpha\beta}(t)$ - термодинамические параметры (множители Лангранжа), сопряженные $\langle P_{\alpha\beta} \rangle^t$, которые определяются из условия самосогласования (3.7)

$$\langle P_{\alpha\beta} \rangle^t = \langle P_{\alpha\beta} \rangle_q^t,$$

β - обратная температура среды.

Воспользуемся к кинетическим уравнениям (5.31). Вычислим входящие сюда величины для рассматриваемой системы. Принимая во внимание (5.2), получим

$$i \sum_n \Omega_{mn} P_n = \frac{1}{i\hbar} [P_{\alpha\beta}, H_1] = \frac{1}{i\hbar} \sum_\gamma E_\gamma [a_\alpha^+ a_\beta, a_\gamma^+ a_\gamma] = -\frac{i}{\hbar} (E_\beta - E_\alpha) P_{\alpha\beta}. \quad (6.7)$$

Здесь мы воспользовались коммутационными соотношениями для операторов вторичного квантования (ПЗ.20). Находим выражение для гамильтониана взаимодействия в представлении Гейзенберга

$$V(t_1) = e^{\frac{i}{\hbar}(H_1+H_2)t_1} V e^{-\frac{i}{\hbar}(H_1+H_2)t_1} = \sum_{\alpha,\beta} e^{\frac{i}{\hbar}H_2 t_1} \Phi_{\alpha\beta} e^{-\frac{i}{\hbar}H_2 t_1} e^{\frac{i}{\hbar}H_1 t_1} a_{\alpha}^+ a_{\beta} e^{-\frac{i}{\hbar}H_1 t_1} = \sum_{\alpha,\beta} \Phi_{\alpha\beta}(t_1) P_{\alpha\beta}(t_1), \quad (6.8)$$

Оператор $P_{\alpha\beta}(t_1)$ вычисляем, используя уравнение (2.21)

$$\frac{\partial P_{\alpha\beta}(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [P_{\alpha\beta}, H_1] = -\frac{i}{\hbar} (E_{\beta} - E_{\alpha}) P_{\alpha\beta}(t) \Rightarrow P_{\alpha\beta}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{\beta}-E_{\alpha})t} a_{\alpha}^+ a_{\beta}. \quad (6.9)$$

Принимая во внимание соотношение (6.9), перепишем выражение для $V(t_1)$ (6.8) в виде

$$V(t_1) = \sum_{\alpha,\beta} \Phi_{\alpha\beta}(t_1) P_{\alpha\beta}(t_1) = \sum_{\alpha,\beta} \Phi_{\alpha\beta}(t_1) e^{\frac{i}{\hbar}(E_{\alpha}-E_{\beta})t_1} a_{\alpha}^+ a_{\beta} = \sum_{\alpha,\beta} \tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(t_1) a_{\alpha}^+ a_{\beta}, \quad (6.10)$$

где

$$\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(t_1) = \Phi_{\alpha\beta}(t_1) e^{\frac{i}{\hbar}(E_{\alpha}-E_{\beta})t_1}. \quad (6.11)$$

Вычислим теперь двойной коммутатор в правой части уравнения (5.31).

$$\begin{aligned} [P_{\alpha\beta}, V] &= \sum_{\alpha',\beta'} \Phi_{\alpha'\beta'} [a_{\alpha}^+ a_{\beta}, a_{\alpha'}^+ a_{\beta'}] = \{\text{Пользуемся формулой (ПЗ.20)}\} = \\ &= \sum_{\beta'} \Phi_{\beta\beta'} a_{\alpha}^+ a_{\beta'} - \sum_{\alpha'} \Phi_{\alpha'\alpha} a_{\alpha'}^+ a_{\beta}, \end{aligned} \quad (6.12)$$

$$\begin{aligned} [[P_{\alpha\beta}, V], V(t_1)] &= \sum_{\beta'} \Phi_{\beta\beta'} [a_{\alpha}^+ a_{\beta'}, V(t_1)] - \sum_{\alpha'} \Phi_{\alpha'\alpha} [a_{\alpha'}^+ a_{\beta}, V(t_1)] = \\ &= \sum_{\alpha_1, \beta_1, \beta'} \Phi_{\beta\beta'} \tilde{\Phi}_{\alpha_1\beta_1}(t_1) [a_{\alpha}^+ a_{\beta'}, a_{\alpha_1}^+ a_{\beta_1}] - \sum_{\alpha_1, \beta_1, \alpha'} \Phi_{\alpha'\alpha} \tilde{\Phi}_{\alpha_1\beta_1}(t_1) [a_{\alpha'}^+ a_{\beta}, a_{\alpha_1}^+ a_{\beta_1}] = \\ &= \{\text{Пользуемся формулой (ПЗ.20)}\} = \\ &= \sum_{\beta_1, \beta'} \Phi_{\beta\beta'} \tilde{\Phi}_{\beta'\beta_1}(t_1) a_{\alpha}^+ a_{\beta_1} - \sum_{\alpha_1, \beta'} \Phi_{\beta\beta'} \tilde{\Phi}_{\alpha_1\alpha}(t_1) a_{\alpha_1}^+ a_{\beta'} - \sum_{\beta_1, \alpha'} \Phi_{\alpha'\alpha} \tilde{\Phi}_{\beta\beta_1}(t_1) a_{\alpha'}^+ a_{\beta_1} + \end{aligned}$$

$$+ \sum_{\alpha_1, \alpha'} \Phi_{\alpha' \alpha} \tilde{\Phi}_{\alpha_1 \alpha'}(t_1) a_{\alpha_1}^+ a_{\beta}. \quad (6.13)$$

Выполняя переобозначения индексов суммирования, приведем выражение для двойного коммутатора к виду

$$\begin{aligned} [[P_{\alpha\beta}, V], V(t_1)] = \sum_{\alpha_1, \beta_1} & \left(\Phi_{\beta\alpha_1} \tilde{\Phi}_{\alpha_1\beta_1}(t_1) a_{\alpha}^+ a_{\beta_1} - \Phi_{\beta\beta_1} \tilde{\Phi}_{\alpha_1\alpha}(t_1) a_{\alpha_1}^+ a_{\beta_1} - \right. \\ & \left. - \Phi_{\alpha_1\alpha} \tilde{\Phi}_{\beta\beta_1}(t_1) a_{\alpha_1}^+ a_{\beta_1} + \Phi_{\alpha_1\alpha} \tilde{\Phi}_{\beta_1\alpha_1}(t_1) a_{\beta_1}^+ a_{\beta} \right). \end{aligned} \quad (6.14)$$

Выполняем усреднение выражения (6.14) с квазиравновесным распределением (6.4)

$$\begin{aligned} \langle [[P_{\alpha\beta}, V], V(t_1)] \rangle_q = \sum_{\alpha_1, \beta_1} & \left(\langle \Phi_{\beta\alpha_1} \tilde{\Phi}_{\alpha_1\beta_1}(t_1) \rangle_q \langle P_{\alpha\beta_1} \rangle + \langle \tilde{\Phi}_{\beta_1\alpha_1}(t_1) \Phi_{\alpha_1\alpha} \rangle_q \langle P_{\beta_1\beta} \rangle - \right. \\ & \left. - \left(\langle \Phi_{\alpha_1\alpha} \tilde{\Phi}_{\beta\beta_1}(t_1) \rangle_q + \langle \tilde{\Phi}_{\alpha_1\alpha}(t_1) \Phi_{\beta\beta_1} \rangle \right) \langle P_{\alpha_1\beta_1} \rangle \right). \end{aligned} \quad (6.15)$$

Подставляем (6.15) в кинетическое уравнение (5.31), с учетом (6.7) получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle P_{\alpha\beta} \rangle^t}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} (E_{\alpha} - E_{\beta}) \langle P_{\alpha\beta} \rangle^t - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha_1, \beta_1} & \left(\langle P_{\alpha\beta_1} \rangle \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \langle \Phi_{\beta\alpha_1} \tilde{\Phi}_{\alpha_1\beta_1}(t_1) \rangle_q + \right. \\ & + \langle P_{\beta_1\beta} \rangle \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \langle \tilde{\Phi}_{\beta_1\alpha_1}(t_1) \Phi_{\alpha_1\alpha} \rangle_q - \langle P_{\alpha_1\beta_1} \rangle \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\epsilon t_1} \times \\ & \left. \times \left(\langle \Phi_{\alpha_1\alpha} \tilde{\Phi}_{\beta\beta_1}(t_1) \rangle_q + \langle \tilde{\Phi}_{\alpha_1\alpha}(t_1) \Phi_{\beta\beta_1} \rangle \right) \right). \end{aligned} \quad (6.16)$$

Корреляционные функции $\langle \Phi_{\alpha_1\beta_1} \tilde{\Phi}_{\alpha_2\beta_2}(t_1) \rangle_q$ и $\langle \tilde{\Phi}_{\alpha_1\beta_1}(t_1) \Phi_{\alpha_2\beta_2} \rangle$ выражаем через спектральные интенсивности

$$\langle \Phi_{\alpha_1\beta_1} \tilde{\Phi}_{\alpha_2\beta_2}(t_1) \rangle_q = \int_{-\infty}^{\infty} J_{\alpha_2\beta_2, \alpha_1\beta_1}(\omega) e^{-i(\omega - E_{\alpha_2} + E_{\beta_2})t} d\omega, \quad (6.17a)$$

$$\langle \tilde{\Phi}_{\alpha_1\beta_1}(t_1) \Phi_{\alpha_2\beta_2} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J_{\alpha_2\beta_2, \alpha_1\beta_1}(\omega) e^{i(\omega + E_{\alpha_1} - E_{\beta_1})t} d\omega. \quad (6.17b)$$

С учетом (6.17) находим

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha_1} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \langle \Phi_{\beta\alpha_1} \tilde{\Phi}_{\alpha_1\beta_1}(t_1) \rangle_q &= \sum_{\alpha_1} \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} J_{\alpha_1\beta_1,\beta\alpha_1}(\omega) e^{(\varepsilon-i(\omega-E_{\alpha_1}+E_{\beta_1}))t_1} d\omega = \\ &= i \sum_{\alpha_1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_{\alpha_1\beta_1,\beta\alpha_1}(\omega) d\omega}{\omega - E_{\alpha_1} + E_{\beta_1} + i\varepsilon} = K_{\beta\beta_1}, \end{aligned} \quad (6.18)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha_1} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \langle \tilde{\Phi}_{\beta_1\alpha_1}(t_1) \Phi_{\alpha_1\alpha} \rangle_q &= \sum_{\alpha_1} \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} J_{\alpha_1\alpha,\beta_1\alpha_1}(\omega) e^{(\varepsilon+i(\omega-E_{\alpha_1}+E_{\beta_1}))t_1} d\omega = \\ &= -i \sum_{\alpha_1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_{\alpha_1\alpha,\beta_1\alpha_1}(\omega) d\omega}{\omega - E_{\alpha_1} + E_{\beta_1} - i\varepsilon} = K_{\alpha\beta_1}^*, \end{aligned} \quad (6.19)$$

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \left(\langle \Phi_{\alpha_1\alpha} \tilde{\Phi}_{\beta\beta_1}(t_1) \rangle_q + \langle \tilde{\Phi}_{\alpha_1\alpha}(t_1) \Phi_{\beta\beta_1} \rangle \right) = \\ &= \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J_{\beta\beta_1,\alpha_1\alpha}(\omega) \left(e^{(\varepsilon-i(\omega-E_{\beta}+E_{\beta_1}))t_1} + e^{(\varepsilon+i(\omega-E_{\alpha}+E_{\alpha_1}))t_1} \right) = \\ &= i \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J_{\beta\beta_1,\alpha_1\alpha}(\omega) \left(\frac{1}{\omega - E_{\beta} + E_{\beta_1} + i\varepsilon} - \frac{1}{\omega - E_{\alpha} + E_{\alpha_1} - i\varepsilon} \right) = K_{\alpha\beta,\alpha_1\beta_1}. \end{aligned} \quad (6.20)$$

Принимая во внимания сделанные обозначения, уравнение (6.16) перепишем к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle P_{\alpha\beta} \rangle^t}{\partial t} &= \frac{i}{\hbar} (E_{\alpha} - E_{\beta}) \langle P_{\alpha\beta} \rangle^t - \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta_1} \left(K_{\beta\beta_1} \langle P_{\alpha\beta_1} \rangle + K_{\alpha\beta_1}^* \langle P_{\beta_1\beta} \rangle \right) \\ &\quad + \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha_1,\beta_1} K_{\alpha\beta,\alpha_1\beta_1} \langle P_{\alpha_1\beta_1} \rangle. \end{aligned} \quad (6.21)$$

По структуре эти уравнения аналогичны уравнениям Редфилда для спиновой матрицы плотности [21] в отсутствии внешнего переменного поля.

Если ограничиться только диагональными средними $\langle P_{\alpha\beta} \rangle$, т.е. положить $\langle P_{\alpha\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta} \langle P_{\alpha\alpha} \rangle$, то приходим к уравнению

$$\frac{\partial \langle P_{\alpha\beta} \rangle^t}{\partial t} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta} \left(K_{\alpha\alpha,\beta\beta} \langle P_{\beta\beta} \rangle - (K_{\alpha\alpha} + K_{\alpha\alpha}^*) \langle P_{\alpha\alpha} \rangle \right), \quad (6.22)$$

где

$$\begin{aligned} K_{\alpha\alpha} + K_{\alpha\alpha}^* &= i \sum_{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} J_{\beta\alpha,\alpha\beta}(\omega) d\omega \left(\frac{1}{\omega - E_{\beta} + E_{\alpha} + i\varepsilon} - \frac{1}{\omega - E_{\beta} + E_{\alpha} - i\varepsilon} \right) = \\ &= \{ \text{Используя теорему Племеля-Сохоцкого (П1.1)} \} = \\ &= 2\pi \sum_{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} J_{\beta\alpha,\alpha\beta}(\omega) \delta(\omega - (E_{\beta} - E_{\alpha})) d\omega = 2\pi \sum_{\beta} J_{\beta\alpha,\alpha\beta}(E_{\beta} - E_{\alpha}) = \hbar^2 \sum_{\beta} W_{\alpha \rightarrow \beta}, \end{aligned} \quad (6.23)$$

$$\begin{aligned} K_{\alpha\alpha,\beta\beta} &= i \int_{-\infty}^{\infty} J_{\alpha\beta,\beta\alpha}(\omega) d\omega \left(\frac{1}{\omega - E_{\alpha} + E_{\beta} + i\varepsilon} - \frac{1}{\omega - E_{\alpha} + E_{\beta} - i\varepsilon} \right) = \\ &= \{ \text{Используя теорему Племеля-Сохоцкого (П1.1)} \} = \\ &= 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} J_{\alpha\beta,\beta\alpha}(\omega) \delta(\omega - (E_{\alpha} - E_{\beta})) d\omega = 2\pi J_{\alpha\beta,\beta\alpha}(E_{\alpha} - E_{\beta}) = \hbar^2 W_{\beta \rightarrow \alpha}. \end{aligned} \quad (6.24)$$

Здесь $W_{\beta \rightarrow \alpha}$ и $W_{\alpha \rightarrow \beta}$ – вероятности переходов, выраженные в терминах спектральных интенсивностей. Используя свойства спектральных интенсивностей [3], можно показать, что вероятности переходов удовлетворяют соотношению детального баланса

$$\frac{W_{\beta \rightarrow \alpha}}{W_{\alpha \rightarrow \beta}} = e^{\beta(E_{\beta} - E_{\alpha})}. \quad (6.25)$$

Принимая во внимание (6.23)-(6.25), окончательно получим

$$\frac{\partial \langle P_{\alpha\beta} \rangle^t}{\partial t} = \sum_{\beta} \left(W_{\beta \rightarrow \alpha} \langle P_{\beta\beta} \rangle - W_{\alpha \rightarrow \beta} \langle P_{\alpha\alpha} \rangle \right). \quad (6.26)$$

Это уравнение имеет форму *основного кинетического уравнения* (уравнение кинетического баланса Паули).

6.2. Ядерная спин-решеточная релаксация

Рассмотрим задачу о продольной спин-решеточной релаксации.

Рассмотрим поведение неравновесной спиновой системы с гамильтонианом H_s , слабо связанной посредством независящего от времени возмущения V с кристаллической решеткой, описываемой гамильтонианом H_L . Тогда полный гамильтониан имеет вид

$$H = H_s + H_L + V, \quad (6.27)$$

где

$$H_s = -a \sum_i I_i^z, \quad (6.28)$$

$a = \gamma H_0$, I_i^z - оператор z -компоненты ядерного спина в узле i , H_0 - не зависящее от времени внешнее магнитное поле, направленное вдоль оси z , γ - гиромагнитное отношение.

Введем операторы $a_{i\lambda}^+$, $a_{i\lambda}$ - рождения и уничтожения спина в узле i с z -компонентой, равной λ , где $-I \leq \lambda \leq I$ (I -величина спина). Тогда получим

$$I_i^z = \sum_{\lambda} \lambda a_{i\lambda}^+ a_{i\lambda} = \sum_{\lambda} \lambda n_{i\lambda}. \quad (6.29)$$

Следовательно, спиновый гамильтониан примет вид:

$$H_s = \sum_{i,\lambda} E_{\lambda} n_{i\lambda}, \quad E_{\lambda} = -a\lambda. \quad (6.30)$$

Гамильтониан взаимодействия V запишем в виде:

$$V = \sum_i \sum_{\lambda,\mu} \Phi_{i\lambda,i\mu} a_{i\lambda}^+ a_{i\mu}, \quad \Phi_{i\lambda,i\mu} = \Phi_{i\mu,i\lambda}^+. \quad (6.31)$$

Здесь $\Phi_{i\lambda,i\mu}$ - операторы, действующие только на переменные среды (решетки).

Построим квазиравновесный статистический оператор (5.4)

$$\rho_q = \exp(-\Omega(t) - \beta_s(t)H_s - \beta H_L). \quad (6.32)$$

Здесь

$$\Omega(t) = \ln \text{Sp} \exp(-\beta_s(t)H_s - \beta H_L) = \ln(Z_s Z_L), \quad (6.33)$$

где

$$\begin{aligned} Z_s &= \text{Sp} \exp(-\beta_s(t)H_s) = \text{Sp} \exp\left(\beta_s(t)a \sum_i I_i^z\right) = \\ &= \text{Sp} \prod_i \exp(\beta_s(t)a I_i^z) = \prod_i \sum_{I_i^z=-I}^I \exp(\beta_s(t)a I_i^z) = \left(\frac{\sinh \frac{a\beta_s(t)(2I+1)}{2}}{\sinh \frac{a\beta_s(t)}{2}} \right)^N, \end{aligned} \quad (6.34)$$

$$Z_L = \text{Sp} \exp(-\beta H_L), \quad (6.35)$$

$\beta_s(t)$ – обратная спиновая температура, N – полное число спинов в системе. С учетом (6.33)-(6.35) выражение для квазиравновесного распределения (6.32) можно также представить в виде

$$\rho_q = \rho_s \rho_L, \quad \rho_s = \frac{1}{Z_s} e^{-\beta_s(t)H_s}, \quad \rho_L = \frac{1}{Z_L} e^{-\beta H_L}. \quad (6.36)$$

Принимая во внимание (6.26), запишем кинетические уравнения для средних $\langle n_{i\lambda} \rangle = \langle a_{i\lambda}^+ a_{i\lambda} \rangle$

$$\frac{\partial \langle n_{i\lambda} \rangle^t}{\partial t} = \sum_{\beta} (W_{\mu \rightarrow \lambda}(ii) \langle n_{i\mu} \rangle - W_{\lambda \rightarrow \mu}(ii) \langle n_{i\lambda} \rangle), \quad (6.37)$$

где

$$W_{\lambda \rightarrow \mu}(ii) = \frac{2\pi}{\hbar^2} J_{\Phi_{\mu i, \lambda i}, \Phi_{\lambda i, \mu i}} (E_{\mu} - E_{\lambda}), \quad (6.38)$$

$$W_{\mu \rightarrow \lambda}(ii) = \frac{2\pi}{\hbar^2} J_{\Phi_{\lambda i, \mu i}, \Phi_{\mu i, \lambda i}} (E_{\lambda} - E_{\mu}). \quad (6.39)$$

Заметим, что

$$\langle n_{i\lambda} \rangle = \langle n_{i\lambda} \rangle_q = \frac{1}{Z_s} \text{Sp} \left(n_{i\lambda} e^{-\beta_s(t)H_s} \right) = \frac{1}{Z_s} \text{Sp} \left(n_{i\lambda} \prod_{i\lambda} e^{-\beta_s(t)E_{\lambda} n_{i\lambda}} \right) =$$

$$= \frac{1}{Z_{1s}} \sum_{n_{i\lambda}} n_{i\lambda} e^{-\beta_s(t) E_\lambda n_{i\lambda}} = \frac{1}{Z_{1s}} e^{-\beta_s(t) E_\lambda}, \quad (6.40)$$

где

$$Z_{1s} = \frac{\sinh \frac{a\beta_s(t)(2I+1)}{2}}{\sinh \frac{a\beta_s(t)}{2}} \quad (6.41)$$

- одночастичная статистическая сумма спиновой подсистемы. Усредняя уравнение (6.37) по узлам решетки, получим

$$\frac{\partial \langle n_\lambda \rangle^t}{\partial t} = \sum_{\mu} (W_{\mu \rightarrow \lambda} \langle n_\mu \rangle - W_{\lambda \rightarrow \mu} \langle n_\lambda \rangle). \quad (6.42)$$

Здесь

$$W_{\lambda \rightarrow \mu} = \frac{1}{N} \sum_i W_{\lambda \rightarrow \mu}(ii), \quad W_{\mu \rightarrow \lambda} = \frac{1}{N} \sum_i W_{\mu \rightarrow \lambda}(ii). \quad (6.43)$$

Вероятности $W_{\lambda \rightarrow \mu}$ и $W_{\mu \rightarrow \lambda}$ удовлетворяют уравнению детального равновесия

$$W_{\mu \rightarrow \lambda} = e^{\beta(E_\mu - E_\lambda)} W_{\lambda \rightarrow \mu}. \quad (6.44)$$

Найдем уравнение для спиновой температуры. Для этого дифференцируем по времени выражение для среднего значения z-компоненты спина $\langle I^z \rangle = \sum_{\lambda} \lambda \langle n_\lambda \rangle$

$$\begin{aligned} \frac{d \langle I^z \rangle}{dt} &= \frac{d \langle I^z \rangle}{d\beta_s} \frac{d\beta_s}{dt} = \frac{d\beta_s}{dt} \sum_{\lambda} \lambda \frac{d \langle n_\lambda \rangle}{d\beta_s} = \frac{d\beta_s}{dt} \sum_{\lambda} \lambda \frac{d}{d\beta_s} \frac{1}{Z_{1s}} e^{-\beta_s E_\lambda} = \\ &= \frac{d\beta_s}{dt} \sum_{\lambda} \lambda \left(-\frac{1}{(Z_{1s})^2} \frac{\partial Z_{1s}}{\partial \beta_s} e^{-\beta_s E_\lambda} + a\lambda \frac{1}{Z_{1s}} e^{-\beta_s E_\lambda} \right) = \\ &= a \frac{d\beta_s}{dt} \left(\frac{1}{Z_{1s}} \sum_{\lambda} \lambda^2 e^{-\beta_s E_\lambda} - \left(\frac{1}{Z_{1s}} \sum_{\lambda} \lambda e^{-\beta_s E_\lambda} \right)^2 \right) = a \langle (\Delta I^z)^2 \rangle \frac{d\beta_s}{dt}, \quad (6.45) \end{aligned}$$

где $\langle (\Delta I^z)^2 \rangle = \langle (I^z)^2 \rangle - \langle I^z \rangle^2$. Выражаем из уравнения (6.45) $d\beta_s/dt$, получаем

$$\frac{d\beta_s}{dt} = \frac{1}{a \langle (\Delta I^z)^2 \rangle} \frac{d \langle I^z \rangle}{dt}. \quad (6.46)$$

С другой стороны, производную $d \langle I^z \rangle / dt$ найдем, воспользовавшись кинетическим уравнением (6.42)

$$\frac{d \langle I^z \rangle}{dt} = \sum_{\lambda} \lambda \frac{\partial \langle n_{\lambda} \rangle}{\partial t} = \sum_{\lambda} \lambda \sum_{\mu} (W_{\mu \rightarrow \lambda} \langle n_{\mu} \rangle - W_{\lambda \rightarrow \mu} \langle n_{\lambda} \rangle),$$

или

$$\frac{d \langle I^z \rangle}{dt} = \sum_{\mu} \mu \frac{\partial \langle n_{\mu} \rangle}{\partial t} = \sum_{\mu} \mu \sum_{\lambda} (W_{\lambda \rightarrow \mu} \langle n_{\lambda} \rangle - W_{\mu \rightarrow \lambda} \langle n_{\mu} \rangle).$$

Беря полусумму двух последних выражений и подставляя в (6.46), получим

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_s}{dt} &= \frac{1}{2a \langle (\Delta I^z)^2 \rangle} \sum_{\mu} (\lambda - \mu) (W_{\mu \rightarrow \lambda} \langle n_{\mu} \rangle - W_{\lambda \rightarrow \mu} \langle n_{\lambda} \rangle) = \\ &= \frac{1}{2a \langle (\Delta I^z)^2 \rangle} \sum_{\mu} (\lambda - \mu) (e^{\beta(E_{\mu} - E_{\lambda})} \langle n_{\mu} \rangle - \langle n_{\lambda} \rangle) W_{\lambda \rightarrow \mu}. \end{aligned} \quad (6.47)$$

Здесь мы воспользовались уравнением (6.44). Воспользовавшись соотношением

$$\langle n_{\mu} \rangle = e^{\beta(E_{\lambda} - E_{\mu})} \langle n_{\lambda} \rangle,$$

перепишем уравнение (6.47) в виде

$$\frac{d\beta_s}{dt} = \frac{1}{2a \langle (\Delta I^z)^2 \rangle} \sum_{\mu} (\lambda - \mu) (e^{-(\beta - \beta_s)(E_{\lambda} - E_{\mu})} - 1) \langle n_{\lambda} \rangle W_{\lambda \rightarrow \mu}. \quad (6.48)$$

В высокотемпературном приближении получим

$$\frac{d\beta_s}{dt} \approx -\frac{1}{2a \langle (\Delta I^z)^2 \rangle} \sum_{\mu} (\lambda - \mu) (\beta - \beta_s) (E_{\lambda} - E_{\mu}) \langle n_{\lambda} \rangle W_{\lambda \rightarrow \mu} =$$

$$\approx \frac{\sum_{\mu} (\lambda - \mu)^2 W_{\lambda \rightarrow \mu}}{2 \sum_{\lambda} \lambda^2} (\beta - \beta_s) = \frac{\beta - \beta_s}{T_1}, \quad (6.49)$$

где T_1 – время продольной спин-решеточной релаксации:

$$T_1^{-1} = \frac{\sum_{\mu} (\lambda - \mu)^2 W_{\lambda \rightarrow \mu}}{2 \sum_{\lambda} \lambda^2}. \quad (6.50)$$

При выводе формулы (6.49) мы приняли во внимание, что в высокотемпературном приближении

$$\langle n_{\lambda} \rangle \approx \frac{1}{Z_{1s}}, \quad \langle (\Delta I^z)^2 \rangle \approx \frac{1}{Z_{1s}} \sum_{\lambda} \lambda^2.$$

Уравнение (6.49) называется соотношением Гортера [21].

ЛЕКЦИЯ 7. МЕТОДЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ В ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

7.1. Метод проектирования Цванцига

Цванциг [22] предложил простую и компактную схему вывода обобщенных кинетических уравнений из уравнения Лиувилля, основанную на методе проектирования. Для иллюстрации схемы Цванцига рассмотрим квантовую систему с гамильтонианом

$$H = H_0 + V, \quad (7.1)$$

где H_0 — главная часть гамильтониана, V — малое возмущение. В представлении по собственным состояниям $|n\rangle$ невозмущенного гамильтониана H_0 диагональные элементы матрицы плотности $\langle n|\rho(t)|n\rangle$ изменяются со временем медленно по сравнению с недиагональными элементами. Это позволяет ввести сокращенное описание состояния системы "диагональной частью" статистического оператора $\rho_1(t)$ с матричными элементами

$$\langle n|\rho_1(t)|n'\rangle = \langle n|\rho(t)|n\rangle \delta_{nn'}. \quad (7.2)$$

Следуя Цванцигу, введем проекционный оператор \mathcal{P} , который выделяет диагональную часть неравновесного статистического оператора. Таким образом, мы имеем

$$\rho_1(t) = \mathcal{P}\rho(t). \quad (7.3)$$

По аналогии с (7.2), можно определить действие оператора проектирования на любую динамическую переменную A с помощью соотношения

$$\langle n | \mathcal{P}A | n' \rangle = \langle n | A | n \rangle \delta_{nn'}, \quad (7.4)$$

которое выполняется в представлении, где гамильтониан H_0 диагонален. Оператор \mathcal{P} удовлетворяет обычному для операторов проектирования условию $\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}$. Следует отметить, что многое из дальнейших построений основано только на общих свойствах проекционного оператора Цванцига и не зависит от его конкретной формы. Достаточно предположить, что \mathcal{P} — линейный, не зависящий от времени оператор, коммутирующий с оператором производной по времени d/dt .

Статистический оператор системы можно записать в виде суммы

$$\rho(t) = \rho_1(t) + \rho_2(t), \quad (7.5)$$

где

$$\rho_2(t) = (1 - \mathcal{P})\rho(t) \equiv \mathcal{Q}\rho(t) \quad (7.6)$$

- быстро меняющаяся или корреляционная часть статистического оператора. Она получается из $\rho(t)$ действием проекционного оператора \mathcal{Q} , который является дополнительным к \mathcal{P} . В методе Цванцига основной задачей является построение замкнутого уравнения эволюции для $\rho_1(t)$.

Найдем формальное решение уравнения Лиувилля (2.20) с начальным условием отсутствия корреляций в некоторый момент времени t_0

$$\rho(t_0) = \mathcal{P}\rho(t_0) = \rho_1(t_0). \quad (7.7)$$

Действуя на уравнение Лиувилля (2.20) операторами \mathcal{P} и \mathcal{Q} , получаем систему уравнений

$$\frac{\partial \rho_1(t)}{\partial t} + \mathcal{P}iL(\rho_1(t) + \rho_2(t)) = 0, \quad (7.8)$$

$$\frac{\partial \rho_2(t)}{\partial t} + \mathcal{Q}iL(\rho_1(t) + \rho_2(t)) = 0. \quad (7.9)$$

Из (7.5) и (7.7) следует начальное условие для корреляционной части статистического оператора

$$\rho_2(t_0) = 0. \quad (7.10)$$

Покажем, что это условие позволяет вывести замкнутое уравнение для $\rho_1(t)$. Прежде всего запишем формальное решение уравнения (7.9) с начальным условием (7.10):

$$\rho_2(t) = -\int_{t_0}^t e^{i(t'-t)QL} \mathcal{Q}iL\rho_1(t') dt'. \quad (7.11)$$

Теперь, используя (7.5), мы можем представить статистический оператор в виде:

$$\rho(t) = \rho_1(t) - \int_{t_0}^t e^{i(t'-t)QL} \mathcal{Q}iL\rho_1(t') dt'. \quad (7.12)$$

Подставляя выражение (7.11) в (7.8), получим уравнение

$$\frac{\partial \rho_1(t)}{\partial t} + \mathcal{P}iL\rho_1(t) - \int_{t_0}^t \mathcal{P}iL e^{i(t'-t)QL} \mathcal{Q}iL\rho_1(t') dt' = 0, \quad (7.13)$$

которое известно как *основное кинетическое уравнение Цванцига*. Формально это уравнение справедливо для любого $t > t_0$ и любого взаимодействия, поскольку при его выводе не делалось никаких приближений. Напомним, однако, что начальное условие (7.7) означает полное отсутствие корреляций, связанных с взаимодействием V . Поэтому на самом деле уравнение Цванцига

справедливо только для интервалов $t - t_0$, значительно больших времени восстановления корреляций в системе.

Чтобы исключить нефизическую зависимость статистического оператора от начального состояния, можно с самого начала искать решение уравнения Лиувилля, совпадающее с $\rho_1(t)$ в отдаленном прошлом. Следуя схеме из лекции 4, рассмотрим уравнение Лиувилля с нарушенной симметрией относительно обращения времени

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL \right) \rho(t) = -\varepsilon(\rho(t) - \mathcal{P}\rho(t)) \quad (\varepsilon \rightarrow +0). \quad (7.14)$$

Действуя на обе части операторами \mathcal{P} и \mathcal{Q} , получим систему уравнений

$$\frac{\partial \rho_1(t)}{\partial t} + \mathcal{P}iL(\rho_1(t) + \rho_2(t)) = 0, \quad (7.15)$$

$$\frac{\partial \rho_2(t)}{\partial t} + (\mathcal{Q}iL + \varepsilon)\rho_2(t) + \mathcal{Q}iL\rho_1(t) = 0. \quad (7.16)$$

Первое уравнение совпадает с уравнением Цванцига (7.8), а второе отличается от (7.9) тем, что содержит бесконечно малый источник. Вместо начального условия (7.7) мы теперь имеем граничное условие

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} e^{\varepsilon t} e^{itQL} \rho_2(t) = 0, \quad (7.17)$$

которое выполняется благодаря обрезающему множителю $\exp(\varepsilon t)$. Формальное решение уравнения (7.16) можно записать в виде

$$\rho_2(t) = - \int_{-\infty}^t e^{(t-t)(\varepsilon+iQL)} \mathcal{Q}iL\rho_1(t') dt'. \quad (7.18)$$

Подставляя его в (7.15), приходим к основному кинетическому уравнению

$$\frac{\partial \rho_1(t)}{\partial t} + \mathcal{P}iL\rho_1(t) - \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t)} \mathcal{P}iL e^{i(t-t)QL} \mathcal{Q}iL\rho_1(t') dt' = 0. \quad (7.19)$$

Оно отличается от уравнения Цванцига (7.13) только пределами интегрирования по времени и наличием множителя $\exp[\varepsilon(t'-t)]$, который обеспечивает сходимость интеграла. В частном случае, когда начальное распределение $\rho_1(t_0)$ задано и нас интересует только эволюция системы при $t > t_0$, интегрирование по t' в (7.19) ведется от $t' = t_0$ до $t' = t$. Тогда основные кинетические уравнения (7.13) и (7.19) совпадают, за исключением того, что второе уравнение содержит дополнительный множитель $\exp[\varepsilon(t'-t)]$, который обеспечивает сходимость интеграла на больших временах.

Мы видим, что фактически метод Цванцига является частным случаем метода неравновесного статистического оператора, когда роль "квазиравновесного" распределения, определяющего граничное условие к уравнению Лиувилля, играет $\rho_q(t) = \mathcal{P}\rho(t)$.

7.2. Метод проектирования Мори

В основе метода операторов проектирования Мори лежит простая идея: любой динамический оператор $A(t)$ может быть представлен в виде суммы двух составляющих. Одна из них выражается через базисные операторы и s -числовые функции, а другая будет представлять остаток:

$$A(t) = \mathcal{P}A(t) + \mathcal{Q}A(t), \quad \mathcal{Q} = 1 - \mathcal{P}, \quad (7.20)$$

$$\mathcal{P}A(t) = \sum_{m,n} (A, P_m)(P, P)_{mn}^{-1} P_n \equiv (A, P^+)(P, P^+)^{-1} P, \quad (7.21)$$

где $(P, P^+)_{mn} = (P_m, P_n)$, P – вектор-столбец из операторов P_n , (P, P^+) – матрица из скалярных произведений базисных операторов. Здесь скалярное произведение двух операторов определено как

$$(A, B) = \int_0^1 dx \langle (A - \langle A \rangle_0) \rho_0^x (B - \langle B \rangle_0) \rho_0^{-x} \rangle_0, \quad (7.22)$$

ρ_0 – равновесный статистический оператор, $\langle \dots \rangle_0$ – усреднение по равновесному статистическому ансамблю (либо по

квазиравновесному). Нетрудно заметить, что операторы проектирования \mathcal{P}, \mathcal{Q} являются идемпотентными: $\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}, \mathcal{Q}^2 = \mathcal{Q}$.

Очевидно, что такое разделение является точным и его можно произвести всегда. Смысл разделения состоит в том, что операторы $\mathcal{P}A(t)$ и $\mathcal{Q}A(t)$ имеют совершенно разный характер временной зависимости. Операторы P_n являются квазиинтегралами движения, т.е. почти сохраняющимися величинами, и меняются во времени благодаря лишь относительно слабым возмущениям основного гамильтониана. Величина $\mathcal{Q}A(t)$, наоборот, быстро осциллирует с характерным для атомных масштабов периодом. Именно этот факт позволяет разделить медленную эволюцию оператора и быстрые осцилляции, которые могут определять лишь релаксационные частоты.

Используя определение оператора проектирования, легко показать, что выполняется важнейшее условие проектирования вектора на оси ортогонального базиса: операторы $\mathcal{P}A(t)$ и $(1 - \mathcal{P})A(t)$ ортогональны в смысле скалярного произведения

$$(\mathcal{P}A(t), (1 - \mathcal{P})A(t)) = 0. \quad (7.23)$$

Действительно, рассмотрим действие оператора проектирования Мори на сопряженный оператор A^+ , используя определение проекционного оператора (7.21)

$$\begin{aligned} \mathcal{P}A^+(t) &= (\mathcal{P}A(t))^+ = ((A(t), P^+)(P, P^+)^{-1}P)^+ = P^+(P, P^+)^{-1}(A(t), P^+)^+ = \\ &= P^+(P, P^+)^{-1}(P, A^+(t)). \end{aligned} \quad (7.24)$$

Тогда, принимая во внимание этот результат, получим

$$\begin{aligned} (\mathcal{P}A(t), (1 - \mathcal{P})A^+(t)) &= (\mathcal{P}A(t), A^+(t)) - (\mathcal{P}A(t), \mathcal{P}A^+(t)) = \\ &= (A, P^+)(P, P^+)^{-1}(P, A^+) - (A, P^+)(P, P^+)^{-1}(P, P^+)(P, P^+)^{-1}(P, A^+(t)) = 0. \end{aligned} \quad (7.25)$$

Рассмотрим уравнение движения для оператора P , принадлежащего набору базисных операторов:

$$\frac{dP}{dt} = iLP = \frac{1}{i\hbar}[P, H]. \quad (7.26)$$

Подействуем на это уравнение оператором Q . Поскольку оператор Q не зависит от времени, его можно переставить с оператором дифференцирования по времени. Вводя обозначение $QP = (1 - \mathcal{P})P = \tilde{P}$, получаем

$$\frac{d\tilde{P}(t)}{dt} = QiLP(t) = QiLPP(t) + QiLQP(t). \quad (7.27)$$

Введем обозначение

$$\mathcal{P}P(t) = (P(t), P^+)(P, P^+)^{-1}P = \Theta(t)P, \quad (7.28)$$

где

$$\Theta(t) = (P(t), P^+)(P, P^+)^{-1}. \quad (7.29)$$

С учетом обозначений, получаем из (7.27)

$$\frac{d\tilde{P}(t)}{dt} - QiL\tilde{P}(t) = QiLPP(t) = \Theta(t)Q\dot{P}(t). \quad (7.30)$$

Уравнение (7.30) может быть проинтегрировано. Для этого умножим его слева на операторную экспоненту

$$\exp(-QiLt),$$

тогда в левой части (7.30) слагаемые объединяются:

$$\frac{d}{dt}(\exp(-QiLt)\tilde{P}(t)) = \exp(-QiLt)\Theta(t)Q\dot{P}(t). \quad (7.31)$$

Выполняя здесь интегрирование в пределах от 0 до t , находим:

$$\exp(-QiLt)\tilde{P}(t) = \int_0^t dt' \exp(-QiLt')\Theta(t')Q\dot{P}(t') \Rightarrow$$

$$\tilde{P}(t) = \int_0^t dt' \exp(QiL(t-t')) \Theta(t') Q \dot{P}(t'). \quad (7.32)$$

Рассмотрим уравнение движения для корреляционной функции

$$\Theta(t) = (P(t), P^+) (P, P^+)^{-1}.$$

Используя соотношение

$$iLP(t') = iLP P(t') + iLQP(t'), \quad (7.33)$$

получаем:

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta(t')}{dt'} &= \left(\frac{dP(t')}{dt'}, P^+ \right) (P, P^+)^{-1} = (\dot{P}, P^+(-t')) (P, P^+)^{-1} = \\ &= (\mathcal{P}\dot{P}, P^+(-t')) (P, P^+)^{-1} + (Q\dot{P}, P^+(-t')) (P, P^+)^{-1}, \end{aligned} \quad (7.34)$$

или, принимая во внимание (7.28),

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta(t')}{dt'} &= (\mathcal{P}iLP(t'), P^+) (P, P^+)^{-1} + (Q\dot{P}, P^+(-t')) (P, P^+)^{-1} = \\ &= (iL\mathcal{P}P(t'), P^+) (P, P^+)^{-1} + (Q\dot{P}, P^+(-t')) (P, P^+)^{-1} = \\ &= \Theta(t') (iLP, P^+) (P, P^+)^{-1} + (Q\dot{P}, P^+(-t')) (P, P^+)^{-1} = \\ &= i\Omega\Theta(t') + (Q\dot{P}, P^+(-t')) (P, P^+)^{-1}. \end{aligned} \quad (7.35)$$

Здесь мы ввели матрицу частот:

$$i\Omega = (\dot{P}, P^+) (P, P^+)^{-1}. \quad (7.36)$$

Поскольку для произвольных операторов C и B выполняется равенство $((1 - \mathcal{P})C, B^+) = 0$, то скалярное произведение $((1 - \mathcal{P}) \dot{P}, P^+(-t'))$ можно записать в виде $((1 - \mathcal{P}) \dot{P}, (1 - \mathcal{P})P^+(-t'))$.

Принимая во внимание результат (7.32), запишем уравнение движения для корреляционной функции в виде:

$$\frac{d\Theta(t)}{dt} = i\Omega\Theta(t) + (Q\dot{P}, QP^+(-t)) (P, P^+)^{-1} =$$

$$= i\Omega\Theta(t) + \int_0^{-t} dt' \left(Q\dot{P}, \left[\exp(-QiL(t+t'))\Theta(t')Q\dot{P} \right]^+ \right) \Theta^+(t')(P, P^+)^{-1}. \quad (7.37)$$

Рассмотрим корреляционную функцию:

$$\begin{aligned} \Theta^+(t') &= (P, P^+)^{-1} (P(t'), P^+)^+ = \\ &= (P, P^+)^{-1} \int_0^1 dx \langle ((P(t') - \langle P \rangle_0) \rho_0^x (P^+ - \langle P^+ \rangle_0) \rho_0^{-x})^+ \rangle = (P, P^+)^{-1} (P(-t'), P^+). \end{aligned} \quad (7.38)$$

Здесь мы учли свойства симметрии корреляционных функций при операции эрмитового сопряжения. Наконец, сделаем замену переменных в интеграле, вводя новую переменную $\tau = t' + t$, и определим величину случайной силы f соотношением

$$f = (1 - \mathcal{P})\dot{P}. \quad (7.39)$$

С учетом всех сделанных выше замечаний вместо уравнения (7.37) получаем:

$$\frac{d\Theta(t)}{dt} = i\Omega\Theta(t) - \int_0^t d\tau (f, f^+(-\tau)) (P, P^+)^{-1} \Theta^+(t - \tau). \quad (7.40)$$

Принимая во внимание, что $\Theta(t) = (P(t), P^+) (P, P^+)^{-1}$, можно легко получить и уравнение движения динамической переменной $P(t)$:

$$\frac{dP(t)}{dt} = i\Omega P(t) - \int_0^t d\tau M(\tau) P(t - \tau). \quad (7.41)$$

Здесь $M(\tau)$ – функция памяти, которая учитывает предысторию развития системы на времена $0 < \tau < t$:

$$M(\tau) = (f, f^+(-\tau)) (P, P^+)^{-1}. \quad (7.42)$$

Подведем некоторые итоги и обсудим физический смысл полученных результатов. Уравнения (7.41), (7.42) напоминают уравнения Ланжевена для броуновской частицы и описывают

немарковскую динамику исследуемых величин P_n . Важно подчеркнуть, что временная эволюция функции памяти

$$M(\tau) \sim (f, f^+(-s)) = \int_0^t dx \langle (1 - \mathcal{P}) \dot{P} \rho_0^x \left[\exp(-QiL\tau) Q \dot{P} \right]^+ \rho_0^{-x} \rangle_0 \quad (7.43)$$

определяется только частью оператора Гамильтона, из которой исключены с помощью оператора проектирования Q члены, определяющие медленную эволюцию динамических переменных.

Отметим, что произведенное выделение быстро изменяющейся части ядра интегральных уравнений (7.40), (7.41) произведено точно. До сих пор не делалось никаких предположений о слабости взаимодействия в системе.

Обсудим смысл использования тождественных преобразований, которые мы выполнили при получении уравнений (7.40), (7.41).

Рассмотрим ситуацию марковского предела, которая возникает, если можно считать, что коррелятор случайных сил (7.42) имеет δ -образную временную зависимость. Подставляя в выражение (7.41) значение $M(\tau) = \Gamma \delta(\tau)$, получаем уравнение движения оператора в марковском пределе

$$\frac{dP(t)}{dt} = i\Omega P(t) - \Gamma P(t) = i(\Omega + \Gamma'')P(t) - \Gamma' P(t). \quad (7.44)$$

При написании этого выражения мы выделили действительную и мнимую части Γ :

$$\Gamma = \Gamma' + i\Gamma''.$$

Смысл написанного выше уравнения очевиден. Если $\Gamma' = 0$, то динамическая величина $P(t)$ осциллирует с характерной частотой $\Omega + \Gamma''$. Если величина $\Gamma' \neq 0$, то на прецессию накладывается затухание, и величина Γ' имеет смысл обратного времени затухания. Таким образом, можно сказать, что основной смысл использования операторов проектирования состоит в разделении динамического

уравнения на член, описывающий прецессию, и член, описывающий затухание.

Вернемся вновь к дальнейшему анализу уравнений движения, полученных методом проекционных операторов Мори. Наиболее просто уравнения (7.40), (7.41) выглядят, если, выполнив преобразования Лапласа, записать их для лапласовских образов функций $\Theta(t)$ и $P(t)$. Запишем результат, который получается после преобразования Лапласа уравнений (7.40), (7.41). После простых преобразований получаем:

$$\Theta(s) = \frac{\Theta(0)}{s - i\Omega + M(s)}, \quad (7.45)$$

$$P(s) = \frac{P(0)}{s - i\Omega + M(s)}, \quad (7.46)$$

$$M(s) = \int_0^{\infty} d\tau e^{-s\tau} (f, f^+(-\tau))(P, P^+)^{-1}. \quad (7.47)$$

Нетрудно заметить, что по структуре выражение (7.45) очень напоминает Фурье-образ автокорреляционной функции, который получается в стандартной схеме записи уравнений движения для функций Грина с последующим использованием метода массового оператора, а величины Ω и M – соответствуют действительной и мнимой частям массового оператора.

Практическая польза подхода, основанного на применении проекционных операторов Мори для вычисления функций Грина, состоит в том, что для функции памяти $M(s)$ при правильном выборе динамических переменных сразу получается выражение, содержащее взаимодействие по крайней мере во второй степени. По этой причине при вычислении кинетических коэффициентов в борновском приближении теории рассеяния сразу можно опустить взаимодействие с рассеивателями (фононами, примесями и т.д.) в статистическом операторе и операторах эволюции, и тогда величина $M(s)$ сразу может быть вычислена.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Теорема Сохоцкого-Племеля

Пусть $f(x)$ – комплекснозначное значение функции, которая определена и непрерывна на вещественной оси, и пусть a и b – действительные константы, такие, что $a < 0 < b$. Тогда справедлива следующая формула, которая и составляет содержание теоремы Сохоцкого-Племеля на вещественной оси:

$$\lim_{\delta \rightarrow +0} \int_a^b \frac{f(x)}{x \pm i\delta} dx = \text{v.p.} \int_a^b \frac{f(x)}{x} dx \mp i\pi f(0), \quad (\text{П1.1})$$

$\text{v.p.} \int \dots$ означает главное значение Коши интеграла. Простое доказательство состоит в следующем:

$$\begin{aligned} \lim_{\delta \rightarrow +0} \int_a^b \frac{f(x)}{x \pm i\delta} dx &= \lim_{\delta \rightarrow +0} \int_a^b \frac{(x \mp i\delta) f(x)}{x^2 + \delta^2} dx = \lim_{\delta \rightarrow +0} \int_a^b \frac{x^2}{x^2 + \delta^2} \frac{f(x)}{x} dx \mp \\ &\mp i\pi \lim_{\delta \rightarrow +0} \int_a^b \frac{\delta}{\pi(x^2 + \delta^2)} f(x) dx. \end{aligned} \quad (\text{П2.2})$$

Функция $\delta / \pi(x^2 + \delta^2)$ – это “зарождающаяся” дельта-функция, поэтому она приближается к дельта-функции Дирака в пределе $\delta \rightarrow +0$

$$\lim_{\delta \rightarrow +0} \frac{\delta}{\pi(x^2 + \delta^2)} = \delta(x)$$

Следовательно, второй интеграл в (П2.2), согласно свойству дельта-функции:

$$\int_a^b f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0) \quad \text{при} \quad a < x_0 < b,$$

равен $\mp i\pi f(0)$. Функция $x^2 / (x^2 + \delta^2)$ стремится к 1 при $|x| \gg \delta$, и к 0 при $|x| \ll \delta$, являясь симметричной функцией относительно 0.

Поэтому в пределе $\delta \rightarrow +0$ первый интеграл дает интеграл в смысле главного значения по Коши.

2. Важные операторные тождества

Пусть A и B – некоторые операторы. Предполагая, что экспоненциальные операторы $\exp(A)$, $\exp(B)$ и $\exp(A+B)$ существуют, докажем, что

$$e^{A+B} = \left(1 + \int_0^1 dx e^{x(A+B)} B e^{-xA} \right) e^A, \quad (\text{П2.1})$$

$$e^{A+B} = e^A \left(1 + \int_0^1 dx e^{-xA} B e^{x(A+B)} \right). \quad (\text{П2.2})$$

Во многих случаях приходится иметь дело с экспоненциальными операторами вида $\exp(A + \delta A)$, где δA — малая операторная добавка к A . Из тождеств (П2.1) и (П2.2) следует, что в линейном приближении по δA

$$e^{A+\delta A} - e^A = \int_0^1 dx e^{xA} \delta A e^{(1-x)A} = \int_0^1 dx e^{(1-x)A} \delta A e^{xA}. \quad (\text{П2.3})$$

В частности, если оператор $A(\alpha)$ явно зависит от некоторого параметра α (например, - от времени t), то

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} e^{A(\alpha)} = \int_0^1 dx e^{xA} \frac{\partial A}{\partial \alpha} e^{(1-x)A} = \int_0^1 dx e^{(1-x)A} \frac{\partial A}{\partial \alpha} e^{xA}. \quad (\text{П2.4})$$

Также докажем, что для любых операторов A и B справедливо соотношение

$$[B, e^A] = \int_0^1 dx e^{xA} [B, A] e^{(1-x)A}, \quad (\text{П2.5})$$

которое известно как *тождество Кубо*.

Перейдем к доказательству тождества (П2.1). Введем вспомогательный оператор

$$K(\tau) = e^{\tau(A+B)} e^{-\tau A}, \quad (\text{П2.6})$$

который удовлетворяет уравнению

$$\frac{dK(\tau)}{d\tau} = K(\tau) e^{\tau A} B e^{-\tau A}, \quad (\text{П2.7})$$

которое непосредственно следует из определения (П2.6), и очевидному условию $K(0)=1$. Проинтегрировав уравнение (П2.7), приведем его к интегральному виду

$$K(\tau) = 1 + \int_0^{\tau} dx K(x) e^{xA} B e^{-xA}. \quad (\text{П2.8})$$

Полагая здесь $\tau=1$ и вспоминая определение оператора $K(\tau)$, получим соотношение

$$e^{A+B} e^{-A} = 1 + \int_0^1 dx e^{x(A+B)} B e^{-xA}, \quad (\text{П2.9})$$

из которого следует (П2.1). Тожество (П2.2) можно доказать аналогичным способом.

Для доказательства тождества Кубо (П2.5) рассмотрим оператор

$$C(x) = [B, e^{xA}] e^{-xA}, \quad (\text{П2.10})$$

где $0 \leq x \leq 1$. Дифференцируя его по параметру x , получаем дифференциальное уравнение

$$\begin{aligned} \frac{dC(x)}{dx} &= \left(\frac{d}{dx} [B, e^{xA}] \right) e^{-xA} - [B, e^{xA}] A e^{-xA} = (BAe^{xA} - e^{xA} AB) e^{-xA} - \\ & (Be^{xA} - e^{xA} B) A e^{-xA} = e^{xA} [B, A] e^{-xA}, \end{aligned} \quad (\text{П2.11})$$

которое необходимо решать с очевидным начальным условием $C(0)=0$. Интегрируя уравнение (П2.11) по x в пределах от 0 до 1, имеем

$$C(1) = [B, e^A] e^{-A} = \int_0^1 e^{xA} [B, A] e^{-xA} dx, \quad (\text{П2.12})$$

откуда сразу же следует тождество Кубо.

3. Вторичное квантование

Вторичное квантование – это метод рассмотрения квантовых систем, в котором роль независимых переменных играет число частиц в заданном состоянии. Метод возник при рассмотрении нерелятивистских систем, состоящих из тождественных частиц, и позволяет рассматривать системы с большим числом степеней свободы и системы с переменным числом частиц. Аппарат вторичного квантования имеет широкое применение в статистической физике и квантовой теории поля, где рассматриваются процессы с рождением и уничтожением частиц.

Рассмотрим квантово-механическую систему из N невзаимодействующих частиц во внешнем поле. Пусть $\psi_1(\xi), \psi_2(\xi), \dots$ – некоторая полная система одночастичных волновых функций (ξ включает в себя как пространственную координату x , так и спин s). Они могут, например, соответствовать стационарным состояниям одной частицы во внешнем поле. Можно ввести полную систему многочастичных волновых функций следующим образом. Пусть n_i – число частиц в состоянии ψ_i . Тогда состояние системы может быть задано набором чисел (n_1, n_2, \dots) , указывающим, что n_1 частиц находится в состоянии ψ_1 , n_2 частиц – в состоянии ψ_2 и т.д. Вектор состояния системы в этом случае обозначают $|n_1, n_2, \dots\rangle$. О таком описании системы говорят как об описании в пространстве чисел заполнения или в представлении вторичного квантования.

Для ферми-системы в каждом состоянии может находиться не более одной частицы, $n_i = 0, 1, \dots$ может быть любым целым неотрицательным числом, $n_i = 0, 1, \dots, N$. В

пространстве чисел заполнения можно рассматривать системы с произвольным числом частиц. Оператор a_i^+ , переводящий состояние системы $|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$ в состояние, у которого на i -м уровне находится $n_i + 1$ частиц,

$$a_i^+ |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \sqrt{n_i + 1} |n_1, n_2, \dots, n_i + 1, \dots\rangle, \quad (\text{ПЗ.1})$$

называется *оператором рождения*. Оператор a_i , который удаляет частицу с i -го уровня,

$$a_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \sqrt{n_i} |n_1, n_2, \dots, n_i - 1, \dots\rangle, \quad (\text{ПЗ.2})$$

называется *оператором уничтожения*. Коэффициенты $\sqrt{n_i + 1}$ и $\sqrt{n_i}$ в (ПЗ.1) и (ПЗ.2) определяются из условия того, что оператор $a_i^+ a_i$ является оператором числа частиц в состоянии i , т.е.

$$a_i^+ a_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = n_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle. \quad (\text{ПЗ.3})$$

Операторы рождения и уничтожения удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[a_i, a_j^+] = \delta_{ij}, \quad [a_i^+, a_j^+] = [a_i, a_j] = 0 \quad (\text{ПЗ.4})$$

для статистики Бозе-Эйнштейна (квадратные скобки, как обычно, означают коммутатор, т.е. $[b, c] = bc - cb$) и

$$\{a_i^+, a_j\} = \delta_{ij}, \quad \{a_i^+, a_j^+\} = \{a_i, a_j\} = 0 \quad (\text{ПЗ.5})$$

для статистики Ферми-Дирака (фигурные скобки означают антикоммутатор, т.е. $\{b, c\} = bc + cb$). Пространство чисел заполнения для бесконечного числа частиц называется пространством Фока.

Любые квантово-механические операторы, заданные, например, в конфигурационном представлении, можно записать при помощи операторов рождения и уничтожения в представлении вторичного квантования. Например, гамильтониан

$$H = \sum_f H_f^{(1)} + \sum_{f,g} U^{(2)}(\mathbf{x}_f, \mathbf{x}_g), \quad (\text{ПЗ.6})$$

где $H_f^{(1)} = -(\hbar^2 / 2m)\Delta_f + U^{(1)}(\mathbf{x}_f)$ – одночастичный гамильтониан, $U^{(2)}(\mathbf{x}_f, \mathbf{x}_g)$ – потенциал двухчастичного взаимодействия, в представлении вторичного квантования записывается в виде

$$H = \sum_{i,k} H_{ik}^{(1)} a_i^+ a_k + \sum_{i,k,l,m} U_{ik,lm}^{(2)} a_i^+ a_k^+ a_l a_m, \quad (\text{ПЗ.7})$$

где

$$H_{ik}^{(1)} = \int \psi_i^*(\mathbf{x}) H^{(1)} \psi_k(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (\text{ПЗ.8})$$

$$U_{ik,lm}^{(2)} = \int \psi_i^*(\mathbf{x}') \psi_k^*(\mathbf{x}') U^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \psi_l(\mathbf{x}) \psi_m(\mathbf{x}) d\mathbf{x} d\mathbf{x}', \quad (\text{ПЗ.9})$$

a_i^+ , a_i – соответственно операторы рождения и уничтожения частиц в состоянии ψ_i одночастичного гамильтониана (без учета взаимодействия между частицами).

Достоинство метода вторичного квантования в применении к системам взаимодействующих частиц состоит в том, что с его помощью естественным образом описываются переходы между состояниями системы, вызванные взаимодействием частиц. Эти переходы сводятся к исчезновению частиц в одном состоянии и появлению их в другом. Одновременно аппарат вторичного квантования приспособлен и к рассмотрению процессов с переменным числом частиц - описывает рождение или уничтожение частиц в результате взаимодействия. В квантовой механике всякое слабо возбуждённое состояние системы взаимодействующих частиц может быть представлено как совокупность элементарных возбуждений - квазичастиц. Числа n_i в представлении чисел заполнения в этом случае интерпретируются как числа квазичастиц. Например, слабо возбуждённое состояние твёрдого тела, обусловленное колебаниями атомов кристаллической решётки, описывается как совокупность квазичастиц – фононов, свободно

движущихся в объёме тела. При этом энергию возбуждения системы можно рассматривать как энергию идеального газа фононов. Основное состояние системы, в котором отсутствуют квазичастицы, можно рассматривать как вакуум, вектор состояния которого удовлетворяет условию $a_i |0\rangle = 0$.

Приведем также полезные на практике коммутационные соотношения между операторами рождения, уничтожения и некоторыми операторами в представлении вторичного квантования.

Используя свойство коммутаторов

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C] \quad (\text{ПЗ.10})$$

и коммутационные соотношения (ПЗ.4), для статистики Бозе-Эйнштейна получим

$$[a_i^+, a_k^+ a_m] = [a_i^+, a_k^+] a_m + a_k^+ [a_i^+, a_m] = -\delta_{im} a_k^+, \quad (\text{ПЗ.11})$$

$$[a_i, a_k^+ a_m] = [a_i, a_k^+] a_m + a_k^+ [a_i, a_m] = \delta_{ik} a_m, \quad (\text{ПЗ.12})$$

$$[a_i^+, a_k a_m] = [a_i^+, a_k] a_m + a_k [a_i^+, a_m] = -\delta_{ik} a_m - \delta_{im} a_k, \quad (\text{ПЗ.13})$$

$$[a_i^+, a_k^+ a_m^+] = 0, \quad (\text{ПЗ.14})$$

$$[a_i, a_k^+ a_m^+] = [a_i, a_k^+] a_m^+ + a_k^+ [a_i, a_m^+] = \delta_{ik} a_m^+ + \delta_{im} a_k^+, \quad (\text{ПЗ.15})$$

$$[a_i, a_k a_m] = 0. \quad (\text{ПЗ.16})$$

Нетрудно проверить, что такие же коммутационные соотношения выполняются и в статистике Ферми-Дирака. В частности, отсюда следует, что и для Бозе-, и для ферми-системы справедливы следующие коммутационные соотношения между операторами рождения, уничтожения и оператором числа частиц:

$$[n_i, a_j^+] = a_i^+ \delta_{ij}, \quad [n_i, a_j] = -a_i \delta_{ij}. \quad (\text{ПЗ.17})$$

Используя соотношения (ПЗ.11-ПЗ.16), нетрудно получить следующие коммутационные соотношения:

$$[a_j^+, a_i^+ a_k^+ a_l a_m] = -a_i^+ a_k^+ (\delta_{jl} a_m + \delta_{jm} a_l), \quad (\text{ПЗ.18})$$

$$[a_j, a_i^+ a_k^+ a_l a_m] = (\delta_{ji} a_k^+ + \delta_{jk} a_i^+) a_l a_m, \quad (\text{ПЗ.19})$$

$$[a_i^+ a_j, a_k^+ a_m] = [a_i^+, a_k^+ a_m] a_j + a_i^+ [a_j, a_k^+ a_m] = -\delta_{im} a_k^+ a_j + \delta_{jk} a_i^+ a_m, \quad (\text{ПЗ.20})$$

которые позволяют найти коммутационные соотношения операторов рождения и уничтожения с оператором Гамильтона (ПЗ.7)

$$\begin{aligned} [a_j^+, H] &= \sum_{i,k} H_{ik}^{(1)} [a_j^+, a_i^+ a_k] + \sum_{i,k,l,m} U_{ik,lm}^{(2)} [a_j^+, a_i^+ a_k^+ a_l a_m] = \\ &= -\sum_i H_{ij}^{(1)} a_i^+ - \sum_{i,k,m} (U_{ik,jm}^{(2)} + U_{ik,mj}^{(2)}) a_i^+ a_k^+ a_m, \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.21})$$

$$\begin{aligned} [a_j, H] &= \sum_{i,k} H_{ik}^{(1)} [a_j, a_i^+ a_k] + \sum_{i,k,l,m} U_{ik,lm}^{(2)} [a_j, a_i^+ a_k^+ a_l a_m] = \\ &= \sum_k H_{jk}^{(1)} a_k + \sum_{k,l,m} (U_{jk,lm}^{(2)} + U_{kj,lm}^{(2)}) a_k^+ a_l a_m. \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.22})$$

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ РЕФЕРАТОВ. ТЕМЫ РЕФЕРАТОВ

Написание рефератов студентами является необходимым элементом учебного процесса и выполнения учебного плана.

Основными задачами выполнения реферативной работы является:

- развитие мышления и творческих способностей студента,
- приобретение навыков самостоятельной работы,
- обучение методам поиска, систематизации и обобщения материалов информационных источников,
- формирование навыков анализа и критической оценки исследуемого научного и практического материала,
- расширение профессионального кругозора.

Студентам предоставляется право выбора темы реферата в пределах перечня преподавателя и тематики, определяемой ведущим лектором. После утверждения темы реферата преподаватель определяет сроки и время консультирования по написанию работ студентами. Следующим этапом выполнения работы является подбор

и изучение студентом литературы по исследуемой теме по информационным источникам.

Реферат (с лат. *refero*—докладываю, сообщаю) – это краткое изложение в письменном виде результатов изучения научной проблемы, включающий обзор соответствующих информационных источников. Традиционно при обучении в университете реферат студента имеет научно-информационное назначение и используется для анализа научной проблемы по имеющимся в литературе данным. Источниками для реферата являются книги, учебники, учебные пособия, монографии, научные статьи, а также материалы научных конференций, семинаров и симпозиумов. Реферат должен включать следующие пункты:

- Титульный лист
- Оглавление (с указанием начальных страниц)
- Введение
- Основное содержание
- Заключение
- Список литературы

Рекомендуемый объем реферата составляет 10-15 страниц. Реферат оформляется в письменной форме с подробным выводом всех формул. Выступление с докладом по материалам реферата с использованием доски или мультимедийной техники (регламент – 20 минут).

ТЕМЫ РЕФЕРАТОВ

1. Релаксация импульса примесных частиц в среде.
Указание: см. [24] с. 134-139.
2. Химические реакции
Указание: см. [24] с. 143-149.
3. Кинетическое уравнение для одночастичной матрицы плотности.
Указание: см. [24] с.253-255.
4. Квантовое уравнение Власова.
Указание: см. [24] с. 255-258.
5. Диэлектрическая проницаемость бесстолкновительной плазмы.
Указание: см. [24] с. 258-262.
6. Электрон-фононное взаимодействие в металлах.
Указание: см. [24] с. 264-266.
7. Квантовое уравнение Больцмана.
Указание: см. [24] с. 269-274.
8. Рассеяние электронов на примесях в кристаллах.
Указание: см. [24] с. 274-282.
9. Кинетика электронов в сильном электромагнитном поле.
Указание: см. [24] с. 302-305.
10. Обмен энергией между двумя подсистемами.
Указание: см. [25] с. 90-96.
11. Обмен частицами и энергией между подсистемами.
Указание: см. [25] с. 97-99.
12. Теория горячих электронов в полупроводниках.
Указание: см. [25] с. 100-104.
13. Обобщенное уравнение Паули.
Указание: см. [25] с.105-110.
14. Квантовый осциллятор в термостате.
Указание: см. [25] с.121-123.
15. Кинетические процессы в лазерах.
Указание: см. [25] с. 127-135.

16. Релаксация упорядоченного импульса электронов.

Указание: см. [27] с. 232-248.

17. Фононное увлечение.

Указание: см. [27] с.301-307.

18. Уравнения Блоха для полного магнитного момента.

Указание: см. [27] с. 320-323.

19. Спиновая намагниченность электронов проводимости.

Указание: см. [27] с. 335-342.

20. Теория спиновой диффузии электронов проводимости.

Указание: см. [27] с. 342-346.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аминов Л.К.* Термодинамика и статистическая физика. Конспекты лекций и задачи / Л.К. Аминов. – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 180 с.
2. *Кубо Р.* Термодинамика / Р. Кубо. – М.: Мир, 1970. – 304 с.
3. *Зубарев Д.Н.* Двухвременные функции Грина в статистической физике / Д.Н. Зубарев // УФН. – 1960. – т. 71. – с. 71-116.
4. *Зубарев Д.Н.* Статистический оператор для неравновесных систем / Д.Н. Зубарев // ДАН СССР. – 1965. – т. 140. – с. 92.
5. *Зубарев Д.Н.* Локально равновесный ансамбль Гиббса и его связь с теорией флуктуаций и явлениями переноса / Д.Н. Зубарев // ДАН СССР. – 1965. – т. 162. – с. 532.
6. *Зубарев Д.Н.* Процессы переноса в системах с внутренними степенями свободы / Д.Н. Зубарев // ДАН СССР. – 1965. – т. 162. – с. 794.
7. *Зубарев Д.Н.,* Статистический оператор для нестационарных процессов / Д.Н. Зубарев // ДАН СССР. – 1965. – т. 164. – с. 537.
8. *Зубарев Д.Н.* Экстремальные свойства неравновесного статистического оператора / Д.Н. Зубарев, В.П. Калашников // ТМФ. – 1969. – т. 1. – с. 137.
9. *Зубарев Д.Н.* Граничные условия для статистических операторов в теории неравновесных процессов и квазисредние / Д.Н. Зубарев // ТМФ. – 1970. – т. 3. – с. 276.
10. *Зубарев Д.Н.* Построение статистических операторов для неравновесных процессов / Д.Н. Зубарев, В.П. Калашников // ТМФ. – 1970. – т. 3. – с.126.
11. *Зубарев Д.Н.* Теория возмущений и интегральные уравнения для неравновесных статистических операторов / Д.Н. Зубарев, В.П. Калашников // ТМФ. – 1970. – т. 5. - с. 406.
12. *Зубарев Д.Н.* Эквивалентность некоторых методов в статистической механике необратимых процессов / Д.Н. Зубарев, В.П. Калашников // ТМФ. – 1971. – т. 7. – с. 372.

13. *Зубарев Д.Н.* Вывод необратимого во времени обобщенного основного кинетического уравнения / Д.Н. Зубарев, В.П. Калашников. - Дубна: ОИЯИ, Препринт Р4-Р5658, 1971. - с. 3-31.
14. *Kuzemsky A.L.* Theory of transport processes and the method of the nonequilibrium statistical operator / A.L. Kuzemsky // International Journal of Modern Physics B. – 2007. – V. 21. – P. 2821.
15. *Markiv B.B.* Nonequilibrium statistical operator method in Renyi statistics / B.B. Markiv, R.M. Tokarchuk, P.P. Kostrobij, M.B. Tokarchuk // Physica A. – 2011. – V. 390. – P. 785.
16. *Ryazanov V.V.* Lifetime distributions in the methods of nonequilibrium statistical operator and superstatistics / V.V. Ryazanov // The European Physical Journal B. – 2009. – V. 72. – P. 629.
17. *Adams J.* Linear response treatment of the Hall effect within the Zubarev formalism / J. Adams, H. Reinholz, R. Redmer, M.J. French // Phys. A. – 2006. – V. 39. – P. 4723.
18. *Huanga X.-G.* Kubo formulas for relativistic fluids in strong magnetic fields / X.-G. Huanga, A. Sedrakiana, D.H. Rischkea // Annals of Physics. – 2011. – V. 326. – P. 3075.
19. *Пелетминский С.В.* Метод производящего функционала и вириальные разложения в неравновесной статистической механике / С.В. Пелетминский, А.А. Яценко // ТМФ. – 1970. – т. 3. – с. 287.
20. *Покровский Л.А.* Получение обобщенных кинетических уравнений с помощью неравновесного статистического оператора / Л.А. Покровский // ДАН СССР. – 1968. – т. 183. – с. 806.
21. *Сликтер Ч.* Основы магнитного резонанса / Ч. Сликтер. - М.: Мир, 1967. – с. 448.
22. *Zwanzig R.* Ensemble Method in the theory of irreversibility/ R. Zwanzig // J. Chem. Phys. – 1960. – V. 33. – P. 1338.
23. *Зубарев Д.Н.* Неравновесная статистическая термодинамика / Д.Н. Зубарев. – М.: Изд. Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1971. – 415 с.

24. *Зубарев Д.Н.* Статистическая механика неравновесных процессов. Т. 1 / Д.Н. Зубарев, В.Г. Морозов, Г. Репке. – М.: Физ.-мат. лит., 2002. – 432 с.
25. *Зубарев Д.Н.* Статистическая механика неравновесных процессов. Т. 2 / Д.Н. Зубарев, В.Г. Морозов, Г. Репке. – М.: Физ.-мат. лит., 2002. – 296 с.
26. *Ляпилин И.И.* Введение в теорию кинетических уравнений. Учебное пособие / И.И. Ляпилин. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2004. – 332 с.
27. *Ляпилин И.И.* Неравновесный статистический оператор и его приложения к кинетике парамагнитных явлений в проводящих кристаллах / И.И. Ляпилин, В.П. Калашников. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – 366 с.
28. *Биккин Х.М.* Неравновесная термодинамика и физическая кинетика / Х.М. Биккин, И.И. Ляпилин. – Екатеринбург: УрО РАН, 2009. – 500 с.
29. *Садовский М.В.* Лекции по статистической физике / М.В. Садовский. – Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 336 с.
30. *Валясек К.* Кинетические уравнения для системы в термостате / К. Валясек, А.Л. Куземский. – 1970. – т. 4. - №2. – с. 267.