Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Г. Рёпке, Электропроводность систем заряженных частиц и метод неравновесного статистического оператора
Зубарева, *ТМФ*, 2018, том 194, номер 1, 90–126

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf9402>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.198.64.247

26 апреля 2023 г., 14:15:27

© 2018 г.

Г. Рёпке*

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ И МЕТОД НЕРАВНОВЕСНОГО СТАТИСТИЧЕСКОГО ОПЕРАТОРА ЗУБАРЕВА

Одной из фундаментальных проблем физики, до сих пор не получившей строгого решения, является статистическая механика неравновесных процессов. Важный вклад в теорию необратимых процессов, берущую начало в обратимой гамильтоновой механике, внес Д. Н. Зубарев, создавший метод неравновесного статистического оператора. Обсуждается подход неравновесного статистического оператора, в частности расширенное уравнение фон Неймана. В качестве примера рассматривается электропроводность системы заряженных частиц. Обсуждается проблема отбора множества релевантных наблюдаемых. Продемонстрирована связь между кинетической теорией и теорией линейного отклика. С помощью термодинамических функций Грина систематически рассмотрены корреляционные функции, однако сходимость разложений требует дальнейшего изучения. Проведено сравнение различных выражений для проводимости, а также перечислены открытые проблемы.

Ключевые слова: неравновесный статистический оператор, электропроводность, теория линейного отклика, кинетическая теория, подход Кубо–Гринвуда.

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf9402>

1. МЕТОД НЕРАВНОВЕСНОГО СТАТИСТИЧЕСКОГО ОПЕРАТОРА ЗУБАРЕВА

После того как в XIX веке были сформулированы законы термодинамики, в частности введено понятие энтропии для систем в состоянии термодинамического равновесия, а также закон увеличения энтропии в неравновесных процессах, Людвиг Больцман первым сформулировал микроскопический подход к неравновесной эволюции и сформулировал кинетическую теорию газов [1], используя знаменитую гипотезу молекулярного хаоса. Вопрос о том, как можно получить необратимую временную эволюцию из обратимых микроскопических уравнений, возник немедленно и стал предметом споров. Строгий вывод кинетических уравнений из микроскопического описания системы был получен только спустя много лет Боголюбовым [2],

*Institute of Physics, University of Rostock, Rostock, Germany.
E-mail: gerd.roepke@uni-rostock.de

который сформулировал дополнительную теорему – принцип ослабления начальных корреляций.

Зубарев получил обобщение данного результата [3], создав метод неравновесного статистического оператора (НСО). Этот подход применялся к различным задачам неравновесной статистической физики [4], [5]; он может рассматриваться как общий фундаментальный метод исследования неравновесных систем наряду с такими подходами, как кинетическая теория (КТ), теория линейного отклика (ТЛО) и основные квантовые кинетические уравнения (master equations). В настоящей работе представлена ТЛО и ее приложение к расчету электропроводности систем заряженных частиц. Мы обсуждаем различные результаты и связи между ними, рассматриваем формулы Займана, Шпитцера и Кубо–Гринвуда и исследуем метод функций Грина [6] для получения корреляционных функций. Обсуждаются вопросы прыжковой проводимости, сходимости и вириальных разложений, а также, в общих чертах, проблема производства энтропии.

В настоящей работе мы не в состоянии дать исчерпывающий обзор метода НСО Зубарева и рассмотреть его разнообразные приложения. Обсуждается только расчет величины электропроводности системы заряженных частиц. Для дальнейших ссылок см. недавние публикации [7]–[9].

В статистической механике термодинамическое состояние ансамбля многих частиц в момент времени t описывается статистическим оператором $\rho(t)$. Временная эволюция квантового состояния системы задается гамильтонианом H^t , который может содержать зависящие от времени внешние поля. Уравнение фон Неймана получается как уравнение движения статистического оператора:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) + \frac{i}{\hbar}[H^t, \rho(t)] = 0. \quad (1.1)$$

Оно описывает обратимую динамику. Уравнение движения основывается на уравнении Шредингера. Обращение времени и комплексное сопряжение отвечают тому, что первое и второе слагаемое в левой части уравнения (1.1) меняют знак, так как $i \rightarrow -i$, а гамильтониан и статистический оператор эрмитовы. Однако уравнения фон Неймана недостаточно для нахождения $\rho(t)$, поскольку это дифференциальное уравнение первого порядка и для получения решения требуется начальное условие $\rho(t_0)$ в момент времени t_0 . Данная проблема в явном виде возникает в термодинамическом равновесии.

Термодинамическое равновесие. По определению при термодинамическом равновесии термодинамическое состояние системы не меняется со временем, операторы H^t и $\rho(t)$ не зависят от t , поэтому

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{\text{eq}}(t) = 0. \quad (1.2)$$

Тогда решение уравнения фон Неймана при термодинамическом равновесии становится тривиальным:

$$\frac{i}{\hbar}[H, \rho_{\text{eq}}] = 0. \quad (1.3)$$

Не зависящий от времени статистический оператор ρ_{eq} коммутирует с гамильтонианом. Мы заключаем, что ρ_{eq} зависит только от постоянных движения C_n , коммутирующих с H . Но уравнение фон Неймана не является достаточным для определения

того, каким образом ρ_{eq} зависит от постоянных движения C_n , и необходим дополнительный принцип, который отсутствует в гамильтоновой динамике.

Равновесная статистическая механика основана на следующем подходе к определению статистического оператора ρ_{eq} . Рассмотрим функционал (информационную энтропию) $S_{\text{inf}}[\rho] = -\text{Tr}\{\rho \ln \rho\}$ от произвольного оператора ρ , удовлетворяющего условиям нормировки $\text{Tr}\{\rho\} = 1$ и самосогласования

$$\text{Tr}\{\rho C_n\} = \langle C_n \rangle. \quad (1.4)$$

Варьируя ρ при этих условиях, определяем максимум информационной энтропии для оптимального распределения ρ_{eq} так, что $\delta S_{\text{inf}}[\rho_{\text{eq}}] = 0$. Хорошо известно, что можно использовать метод множителей Лагранжа для учета условий самосогласования (1.4). Соответствующее максимальное значение энтропии $S_{\text{inf}}[\rho]$,

$$S_{\text{eq}}[\rho_{\text{eq}}] = -k_B \text{Tr}\{\rho_{\text{eq}} \ln \rho_{\text{eq}}\}, \quad (1.5)$$

является равновесной энтропией системы при заданных $\langle C_n \rangle$; здесь k_B – постоянная Больцмана. Решение, полученное с помощью такого вариационного принципа, приводит к равновесным ансамблям Гиббса.

В качестве примера рассмотрим открытую систему, которая имеет тепловой контакт и обменивается частицами с резервуаром. Искомый равновесный статистический оператор должен подчиняться следующим ограничениям: должно быть выполнено условие нормировки $\text{Tr}\{\rho\} = 1$, тепловой контакт с термостатом должен быть таков, что $\text{Tr}\{\rho H\} = U$ (внутренняя энергия), а обмен частицами с термостатом задается оператором N_c числа частиц типа c , среднее значение которого равно $\text{Tr}\{\rho N_c\} = n_c \Omega$, где Ω – объем системы (мы избегаем обозначения V , чтобы не путать объем с потенциалом), а n_c – плотность частиц типа c . При поиске максимума функционала информационной энтропии с заданными ограничениями получаем большое каноническое распределение

$$\rho_{\text{eq}} = \frac{\exp\{-\beta(H - \sum_c \mu_c N_c)\}}{\text{Tr} \exp\{-\beta(H - \sum_c \mu_c N_c)\}}. \quad (1.6)$$

Условие нормировки автоматически выполняется за счет знаменателя (статистическая сумма). Второе условие означает, что энергия системы, находящейся в тепловом контакте с термостатом, флуктуирует вокруг среднего значения $\langle H \rangle = U = u\Omega$ с заданной плотностью внутренней энергии u . Это условие обеспечивается множителем Лагранжа β , который обязательно связан с температурой, более подробный анализ приводит к $\beta = 1/k_B T$. Аналогично контакт с резервуаром частиц фиксирует плотность частиц n_c , которая вводится с помощью множителя Лагранжа μ_c , соответствующего химическому потенциалу частиц типа c .

В рамках вариационного подхода параметры Лагранжа β , μ_c необходимо исключить. Это приводит к уравнениям состояния, которые связывают, например, химические потенциалы μ_c с плотностью частиц n_c (ниже $\langle \cdot \rangle_{\text{eq}} = \text{Tr}\{\rho_{\text{eq}} \cdot\}$):

$$\langle H \rangle_{\text{eq}} = U(\Omega, \beta, \mu_c), \quad \langle N_c \rangle_{\text{eq}} = \Omega n_c(T, \mu_c). \quad (1.7)$$

Энтропия $S_{\text{eq}}(\Omega, \beta, \mu)$ получается из уравнения (1.5). Для однородных систем зависимость экстенсивных величин от объема Ω тривиальна. После вычисления термодинамического потенциала последовательно выводятся все термодинамические

переменные. Метод построения статистических ансамблей исходя из максимума энтропии при заданных условиях с учетом различного рода контактов с термостатом широко применяется в статистической механике и успешно используется в различных ситуациях, в том числе при фазовых переходах.

Можно ли расширить определение равновесной энтропии (1.5) на оператор $\rho(t)$, описывающий неравновесную эволюцию? Эволюция задается унитарным преобразованием, не меняющим след. Таким образом, величина $\text{Tr}\{\rho(t) \ln \rho(t)\}$ постоянна на решении $\rho(t)$ уравнения фон Неймана:

$$\frac{d}{dt}[\text{Tr}\{\rho(t) \ln \rho(t)\}] = 0. \quad (1.8)$$

Энтропия неравновесной системы, однако, может расти со временем согласно второму началу термодинамики. Уравнения движения, в том числе уравнения Шредингера и Лиувилля–фон Неймана, описывают обратимые процессы и не подходят для описания необратимых процессов. Таким образом, понятие энтропии (1.5), разработанное для равновесной статистической физики и уравнения Лиувилля–фон Неймана, не может быть использовано в качестве фундаментального принципа в неравновесной статистической физике.

Релевантный статистический оператор. Решение проблемы объединения равновесной термодинамики и теории неравновесных процессов было предложено Зубаревым [3]. Чтобы описать неравновесное состояние системы, введем набор $\{B_n\}$ релевантных наблюдаемых, расширяющий множество $\{C_n\}$ сохраняющихся величин. В момент t наблюдаемые $\langle B_n \rangle^t$ должны воспроизводиться статистическим оператором $\rho(t)$, т. е.

$$\text{Tr}\{\rho(t) B_n\} = \langle B_n \rangle^t. \quad (1.9)$$

Однако этих условий недостаточно для того, чтобы фиксировать $\rho(t)$, и нам требуется дополнительный принцип, позволяющий найти верное распределение среди всех возможных, удовлетворяющих условиям (1.9). В качестве первого шага можно попытаться наиболее вероятное в момент t распределение, при котором информационная энтропия имеет максимальное значение, $-\delta[\text{Tr}\{\rho_{\text{rel}}(t) \ln \rho_{\text{rel}}(t)\}] = 0$, при условиях самосогласования

$$\text{Tr}\{\rho_{\text{rel}}(t) B_n\} = \langle B_n \rangle^t \quad (1.10)$$

и нормировки $\text{Tr}\{\rho_{\text{rel}}(t)\} = 1$. Вновь используем множители Лагранжа $\lambda_n(t)$ для учета согласования (1.10). В силу того что средние значения в общем случае зависят от времени, соответствующие множители Лагранжа также становятся функциями от времени. Находим обобщенное распределение Гиббса

$$\rho_{\text{rel}}(t) = \exp\left\{-\Phi(t) - \sum_n \lambda_n(t) B_n\right\}, \quad \Phi(t) = \ln \text{Tr} \exp\left\{-\sum_n \lambda_n(t) B_n\right\}, \quad (1.11)$$

где множители Лагранжа $\lambda_n(t)$ (термодинамические параметры) определены условиями самосогласования

$$\text{Tr}\{\rho_{\text{rel}}(t) B_n\} \equiv \langle B_n \rangle_{\text{rel}}^t = \langle B_n \rangle^t, \quad (1.12)$$

а $\Phi(t)$ – функция Массье–Планка, необходимая для нормировки и играющая роль термодинамического потенциала. Обобщая равновесный случай (1.5), рассмотрим *релевантную неравновесную энтропию*

$$S_{\text{rel}}(t) = -k_B \text{Tr}\{\rho_{\text{rel}}(t) \ln \rho_{\text{rel}}(t)\}. \quad (1.13)$$

Можно получить соотношения, аналогичные соотношениям в равновесной термодинамике. В частности, как известно из термодинамики необратимых процессов, производство энтропии определяется равенством

$$\frac{\partial S_{\text{rel}}(t)}{\partial t} = \sum_n \lambda_n(t) \langle \dot{B}_n \rangle^t. \quad (1.14)$$

В отличие от уравнения (1.8), эта величина может принимать положительные значения, поэтому $S_{\text{rel}}(t)$ может увеличиваться со временем.

Релевантный статистический оператор $\rho_{\text{rel}}(t)$ не является искомым неравновесным статистическим оператором $\rho(t)$, так как не удовлетворяет уравнению Лиувилля–фон Неймана. Также $S_{\text{rel}}(t)$ не является термодинамической энтропией, она получена при произвольном выборе множества $\{B_n\}$ релевантных наблюдаемых и не все возможные переменные воспроизводятся корректно. В качестве примера ниже мы рассмотрим знаменитую энтропию Больцмана, основанную на одночастичной функции распределения и не учитывающую корреляционные функции высших порядков (см. также обсуждение в разделе 2).

Существуют замороженные неравновесные системы, в которых некоторые степени свободы меняются очень медленно. Например, взрывчатые вещества (гремучий газ или динамит) с близкой к нулю скоростью реакции являются метастабильными и могут рассматриваться как близкие к равновесному состоянию; требуется только добавить релевантную наблюдаемую, характеризующую неравновесное состояние. Любая медленная наблюдаемая может считаться релевантной. Так, в плотных системах с сильным взаимодействием можно предположить, что локальное термодинамическое равновесие описывается плотностями сохраняющихся величин, а градиенты этих плотностей определяют соответствующие потоки, как это делается в термодинамике необратимых процессов. Релевантный статистический оператор $\rho_{\text{rel}}(t)$ является лишь приближением неравновесного статистического оператора $\rho(t)$, который при надлежащих условиях может воспроизводить многие характерные черты реального неравновесного состояния. Строго говоря, понятие сохраняющихся величин часто оказывается идеализацией, не учитывающей медленные процессы, такие, как (ядерные) реакции в природе, а успех равновесной термодинамики в реальных ситуациях не связан со строгим постоянством во времени сохраняющихся величин.

Решение Зубарева проблемы начального значения. Решение задачи нахождения неизвестных характеристик оператора $\rho(t)$, не описывающихся оператором $\rho_{\text{rel}}(t)$, было найдено Зубаревым [3], который обобщил принцип Боголюбова ослабления изначальных корреляций [2]. Зубарев предложил использовать релевантный статистический оператор $\rho_{\text{rel}}(t_0)$ в некоторый момент времени t_0 в качестве начального условия для построения $\rho(t)$:

$$\rho_{t_0}(t) = U(t, t_0) \rho_{\text{rel}}(t_0) U^\dagger(t, t_0), \quad (1.15)$$

где унитарный оператор $U(t, t_0)$ временной эволюции является решением дифференциального уравнения

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = H^t U(t, t_0) \quad (1.16)$$

с начальным условием $U(t_0, t_0) = 1$. Этот унитарный оператор получается из уравнения Шредингера. Если гамильтониан не зависит от времени, то

$$U(t, t_0) = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} H(t - t_0) \right\}. \quad (1.17)$$

Если гамильтониан зависит от времени, решение задается упорядоченной по времени экспонентой.

Теперь легко показать, что $\rho_{t_0}(t)$ – решение уравнения фон Неймана. Все неизвестные корреляции, не содержащиеся в $\rho_{\text{rel}}(t_0)$, получаются динамически в процессе эволюции системы. Однако ошибочные начальные корреляции, содержащиеся в $\rho_{\text{rel}}(t_0)$, могут выживать в течение конечного промежутка времени $t - t_0$, и условия самосогласования (1.10), верные в момент t_0 , не сохраняются автоматически в момент t .

Чтобы избавиться от этих ошибочных начальных корреляций, согласно принципу Боголюбова можно рассмотреть предел $t_0 \rightarrow -\infty$. По Зубареву более эффективно усреднять по начальному моменту времени, чтобы не выделять никакого особого t_0 . Это важно, например, если имеются долгоживущие колебания, определяющиеся начальным состоянием. По теореме Абеля [3]–[5] предел $t_0 \rightarrow -\infty$ можно заменить пределом $\epsilon \rightarrow +0$ в выражении

$$\rho_\epsilon(t) = \epsilon \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t_1-t)} U(t, t_1) \rho_{\text{rel}}(t_1) U^\dagger(t, t_1) dt_1. \quad (1.18)$$

Такое усреднение по различным начальным моментам времени означает перемешивание фаз, поэтому долгоживущие колебания затухают.

Наконец, получаем НСО

$$\rho_{\text{NSO}}(t) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \rho_\epsilon(t). \quad (1.19)$$

Таким образом, оператор $\rho_{\text{rel}}(t_1)$ для всех моментов времени $-\infty < t_1 < t$ служит начальным условием в уравнении Лиувилля–фон Неймана и соответствует принципу Боголюбова ослабления начальных корреляций. Отсутствующие корреляции получаются динамически в процессе временной эволюции системы. Чем больше информации о неравновесном состоянии использовано при построении релевантного статистического оператора, тем меньше требуется динамических данных о правильных корреляциях в $\rho(t)$. Предел $t_0 \rightarrow -\infty$ менее эффективен с точки зрения получения остальных отсутствующих корреляций. Важный для анализа системы период прошлого, задающийся временем релаксации τ , становится короче, если сразу правильно введены подходящие (долгоживущие) корреляции. С другой стороны, предел $\epsilon \rightarrow +0$ должен рассматриваться как $\epsilon \ll 1/\tau$, и его следует вычислять после термодинамического предела.

2. ОБСУЖДЕНИЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ НСО ЗУБАРЕВА

Расширенное уравнение Лиувилля–фон Неймана. НСО $\rho_\epsilon(t)$, заданный выражением (1.18), удовлетворяет расширенному уравнению фон Неймана

$$\frac{\partial \rho_\epsilon(t)}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [H^t, \rho_\epsilon(t)] = -\epsilon(\rho_\epsilon(t) - \rho_{\text{rel}}(t)), \quad (2.1)$$

в чем можно убедиться, взяв производную оператора (1.18) по времени. В отличие от уравнения фон Неймана (1.1), в данном случае в правой части возникает источник, в пределе $\epsilon \rightarrow +0$ становящийся бесконечно малым. Этот член нарушает симметрию относительно обращения времени, поэтому для любого конечного значения ϵ решение $\rho_\epsilon(t)$ описывает, вообще говоря, необратимую эволюцию.

Источнику можно дать следующую интерпретацию.

1. Он отвечает за “начальное условие” в уравнении движения, как это видно из выражения для $\rho_{\text{rel}}(t)$. Формально источник описывает нечто подобное релаксационному процессу: помимо внутренней динамики система эволюционирует в направлении релевантного распределения.

2. Конструкция источника такова, что он не влияет на эволюцию релевантных переменных (здесь мы использовали инвариантность следа относительно циклических перестановок):

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle B_n \rangle^t = \text{Tr} \left\{ \frac{\partial \rho_\epsilon(t)}{\partial t} B_n \right\} = -\text{Tr} \left\{ \frac{i}{\hbar} [H^t, \rho_\epsilon(t)] B_n \right\} = \left\langle \frac{i}{\hbar} [H^t, B_n] \right\rangle^t = \langle \dot{B}_n \rangle^t. \quad (2.2)$$

Источник исчезает вследствие условий самосогласования (1.10). Таким образом, временная эволюция релевантных наблюдаемых удовлетворяет динамическим уравнениям движения, задающимся гамильтонианом H^t .

3. Значение ϵ должно быть достаточно мало, $\epsilon \ll 1/\tau$, чтобы произошли все релаксационные процессы, в результате которых устанавливаются правильные корреляции, т. е. правильное распределение нерелевантных наблюдаемых. Однако величина $\hbar\epsilon$ должна быть велика по сравнению с разностью энергий соседних собственных состояний системы, чтобы было возможно перемешивание. Для многочастичной системы плотность собственных состояний оператора энергии достаточно большая, поэтому можно предположить наличие квазиконтинуума состояний, что делает возможной диссипацию. Предел ван Хофа означает, что $\epsilon \rightarrow +0$ после термодинамического предела.

4. Дифференциальные уравнения могут обладать вырожденными решениями. Например, известны запаздывающее и опережающее решения волнового уравнения, которые описывают электромагнитное излучение. Бесконечно малое возмущение может разрушить такое вырождение, и тем самым будет выделено специальное решение, в данном случае запаздывающее. Известно, что схожие проблемы возникают в системах, в которых основное состояние обладает меньшей симметрией, чем гамильтониан, например в ферромагнетике Гейзенберга при спонтанном намагничивании ниже точки Кюри, когда нарушается изотропность пространства, или при фазовом переходе из жидкого состояния в твердое (образование кристаллической решетки), который нарушает однородность пространства.

5. Любая реальная система находится в контакте с окружающей средой. Внутренняя динамика, описываемая гамильтонианом H^t , меняется в результате взаимодействия открытой системы и термостата. В рамках подхода основного квантового уравнения можно приблизить это влияние термостата релаксационным членом, описывающим взаимодействие, заданное источником. Данная проблема поднимается в разделе 7. Здесь мы рассматриваем источник как чисто математический инструмент для отбора запаздывающего решения уравнения Лиувилля–фон Неймана, а физические результаты получаются только после перехода к пределу $\epsilon \rightarrow 0$.

Выбор множества релевантных наблюдаемых. Метод Зубарева решения проблемы начального значения для уравнения Лиувилля–фон Неймана основан на выборе множества $\{B_n\}$ релевантных наблюдаемых, которые характеризуют неравновесное состояние. Соответствующий релевантный статистический оператор $\rho_{\text{rel}}(t)$ является некоторым приближением для $\rho(t)$. Согласно принципу Боголюбова ослабления начальных корреляций недостающие корреляции, необходимые для получения $\rho(t)$, получаются в результате динамики системы. Такой процесс динамического образования недостающих корреляций требует введения некоторого времени релаксации τ . Если бы вместо $\rho_{\text{rel}}(t)$ можно было взять точное (но неизвестное) решение $\rho(t)$, то $\tau = 0$. Уравнение Лиувилля–фон Неймана, являющееся дифференциальным уравнением первого порядка по времени, описывает марковский процесс.

Не существует строгого предписания, как выбирать множество $\{B_n\}$ релевантных наблюдаемых. Чем больше релевантных наблюдаемых выбрано так, что их средние, вычисленные с оператором $\rho_{\text{rel}}(t)$, воспроизводят известные средние $\langle B_n \rangle^t$ (см. равенство (1.10)), тем меньше необходимо усилий для того, чтобы динамически получить недостающие корреляции, и тем меньшее время релаксации τ необходимо. Для описания динамической эволюции, заданной уравнением (1.16), обычно используется теория возмущений, и тогда мы можем сказать, что достаточно низших порядков теории возмущений.

Множество релевантных наблюдаемых можно выбрать произвольно, коль скоро в уравнения нужно включить минимум постоянных C_n , поскольку их время релаксации бесконечно и средние нельзя получить из динамики. Оператор $\rho_{\text{NSO}}(t)$ (1.19) не должен зависеть от (произвольного) выбора множества релевантных наблюдаемых $\{B_n\}$, если предел $\epsilon \rightarrow 0$ взят корректно. Однако обычно применяется теория возмущений, и результат зависит от множества релевантных наблюдаемых. Включение долгоживущих корреляций в множество $\{B_n\}$ позволяет использовать низший порядок теории возмущений. Мы вернемся к этому обсуждению в разделе 5.

В разделе 4 рассматривается электропроводность системы заряженных частиц. В качестве релевантных наблюдаемых мы рассматриваем следующие наборы [10]–[14]:

- только постоянные движения, т. е. операторы числа частиц и энергии (см. уравнение (1.6)),
- токи частиц, как это делается в термодинамике необратимых процессов,
- одночастичную функцию распределения единственной частицы, как в КТ,
- двухчастичные корреляционные функции, используемые при описании систем со взаимодействием.

Выбор разных релевантных наблюдаемых приводит к различным результатам. Мы используем теорию возмущений в низшем порядке. Ожидается, что такой же результат получится после суммирования по всем порядкам теории возмущений, и он не зависит от выбора множества $\{B_n\}$ релевантных наблюдаемых.

Энтропия неравновесного состояния. Определение энтропии неравновесного состояния является непростой задачей. При отсутствии равновесия возникает ненулевое производство энтропии, как было это установлено с помощью феноменологического подхода к термодинамике необратимых процессов, где рассматриваются потоки, вызванные обобщенными силами.

Подобное поведение наблюдается для релевантной энтропии, заданной релевантным распределением (1.13), $S_{\text{rel}}(t) = -k_B \text{Tr}\{\rho_{\text{rel}}(t) \ln \rho_{\text{rel}}(t)\}$. Знаменитым примером, показывающим рост релевантной энтропии со временем, является Н-теорема Больцмана, где релевантная наблюдаемая для определения неравновесного состояния – это одночастичная функция распределения. Используя уравнение Больцмана вместе с гипотезой молекулярного хаоса, можно показать, что релевантная энтропия (энтропия Больцмана), основанная на одночастичной функции распределения, растет со временем или остается постоянной для равновесного решения. Однако равновесное решение – это идеальный газ, что показывает ошибочность данной концепции энтропии, так как при этом не воспроизводится вклад взаимодействия в корректно определенную энтропию равновесного состояния.

Заметим, что проблему роста энтропии нельзя решить подобным образом, и это связано с так называемым крупнозернистым усреднением. Информация о состоянии уменьшается, так как уменьшается количество степеней свободы, описывающих систему. Это может быть усреднение в фазовом пространстве по маленьким ячейкам или по границе между макроскопической наблюдаемой и микроскопическим динамическим состоянием. Уничтожают информацию также усреднение по различным фазам, разрушение квантового взаимодействия (дефазировка) и другие проекционные техники. Потеря информации приводит к росту энтропии. Эта процедура искусственна, поскольку зависит от способа описания подробностей процесса, и антропоморфна, ибо определяется нашими техническими возможностями подготовки и измерения состояния системы и контроля динамики. Не существует базирующегося на каком-либо первопринципе подхода, дающего ответ на вопрос, как выделить релевантные степени свободы. Конечно, в определенных ситуациях можно сделать вполне естественный выбор релевантных наблюдаемых, в чем мы убедимся ниже, рассматривая основные квантовые уравнения [15], [16], КТ [14] и ТЛО [17]. С фундаментальной точки зрения такая ситуация тем не менее не является удовлетворительной.

Метод НСО $\rho_{\text{NSO}}(t)$ позволяет произвольно расширить множество релевантных наблюдаемых, поэтому их выбор кажется непринципиальным. Все недостающие корреляции получаются из динамики. Можно начать с любого множества релевантных операторов, но, чтобы получить верный статистический оператор, нужно ожидать достаточно длительное время или брать очень малое ϵ . Можно определить энтропию как $S_{\text{NSO}}(t) = -k_B \text{Tr}\{\rho_{\text{NSO}}(t) \ln \rho_{\text{NSO}}(t)\}$. Разрушение обратимости уравнения фон Неймана (2.1) связано с источником в правой части, вызывающим перемешивание при усреднении по прошлому в (1.18). Этот член отвечает за производство энтропии. В настоящий момент не существует доказательств того, что энтропия $S_{\text{NSO}}(t)$ увеличивается также в пределе $\epsilon \rightarrow +0$. Лежащий в основе процесс, который вызывает производство энтропии, не обсуждается в настоящей работе.

3. ОБОБЩЕННАЯ ТЛО

Отклик на введение внешнего поля. Рассмотрим систему под воздействием внешних (зависящих от времени) полей, действующих на частицы [5], [18], [14]:

$$H^t = H_S + H_F^t, \quad (3.1)$$

где H_S обозначает гамильтониан системы, содержащий все кинетические энергии частиц, а также их полное взаимодействие. Второе слагаемое H_F^t описывает взаимодействие системы и внешних полей h_j ,

$$H_F^t = - \sum_j h_j e^{-i\omega t} A_j. \quad (3.2)$$

Рассмотрим предел слабых внешних полей. Мы ожидаем, что изменения состояния системы относительно равновесного распределения (1.6) также слабые. Неравновесное состояние характеризуется набором $\{B_n\}$ релевантных наблюдаемых, и предполагается, что средние пропорциональны внешним полям (линейный отклик):

$$\langle B_n \rangle^t = \text{Tr}\{\rho(t)B_n\} \propto h_j. \quad (3.3)$$

В дальнейшем мы считаем, что в состоянии равновесия математические ожидания $\langle B_n \rangle_{\text{eq}} = 0$ (в противном случае необходимо их вычесть).

Используя явный вид сохраняющихся наблюдаемых, запишем релевантный статистический оператор ρ_{rel} в виде

$$\begin{aligned} \rho_{\text{rel}}(t) &= \exp \left\{ -\Phi(t) - \beta \left(\mathcal{H} - \sum_n F_n(t) B_n \right) \right\}, \\ \Phi(t) &= \ln \text{Tr} \exp \left\{ -\beta \left(\mathcal{H} - \sum_n F_n(t) B_n \right) \right\}, \quad \mathcal{H} = H_S - \sum_c \mu_c N_c, \end{aligned} \quad (3.4)$$

где множители Лагранжа разделены на параметры состояния равновесия β , μ и обобщенные параметры отклика $F_n(t)$, отвечающие наблюдаемым. Все параметры Лагранжа определены заданными средними значениями этих наблюдаемых. В частности, имеем условия самосогласования (1.10)

$$\langle B_n \rangle_{\text{rel}}^t = \text{Tr}\{\rho_{\text{rel}}(t)B_n\} = \text{Tr}\{\rho(t)B_n\} = \langle B_n \rangle^t \quad (3.5)$$

или условия

$$\text{Tr}\{\rho_{\text{irrel}}(t)B_n\} = 0, \quad \rho_{\text{irrel}}(t) = \rho(t) - \rho_{\text{rel}}(t). \quad (3.6)$$

Соответствующие условия самосогласования для N и H_S приводят к известным уравнениям состояния при температуре $1/\beta$ и химическом потенциале μ . В формулах (3.4) $\Phi(t)$ – функционал Масье–Планка, обеспечивающий нормировку оператора $\rho_{\text{rel}}(t)$.

Основное предположение ТЛО заключается в том, что средние значения $\langle B_n \rangle^t$ дополнительных наблюдаемых, характеризующих отклик системы, пропорциональны внешним полям. В силу того что эти внешние поля сколь угодно малы, разложим все величины по полям до первого порядка. Если флуктуации $\langle B_n \rangle^t$ пропорциональны данным полям, имеем также $F_n \propto h_j$. Ниже получены линейные уравнения, связывающие отклик системы с внешними полями.

В линейном режиме полагают, что параметры отклика $F_n(t)$ обладают той же зависимостью от времени, что и внешние поля:

$$F_n(t) = F_n e^{-i\omega t}. \quad (3.7)$$

Здесь мы ввели гармонические поля $h_j e^{i\omega t}$, но формулировка остается общей, так как всегда можно записать произвольную зависимость от времени через гармонические поля с помощью преобразования Фурье. В линейном приближении суперпозиция различных компонент поля дает суперпозицию соответствующих откликов. Можно аналогичным образом учесть внешние силы, зависящие от координат. Особое преимущество метода Зубарева заключается в том, что он позволяет работать с термодинамическими силами, например температурным градиентом или химическим потенциалом [5], [11]–[13].

Исключение множителей Лагранжа. Основной задачей является избавление от множителей Лагранжа, т. е. от обобщенных параметров отклика $F_n(t)$. Это возможно в явном виде в рамках КТ, а также в рамках ТЛО. С учетом операторного соотношения

$$e^{A+B} = e^A + \int_0^1 d\lambda e^{\lambda(A+B)} B e^{(1-\lambda)A} \quad (3.8)$$

имеем для релевантного статистического оператора (3.4) вплоть до первого порядка по неравновесным флуктуациям $\{B_n\}$ следующее выражение:

$$\rho_{\text{rel}}(t) = \rho_{\text{eq}} + \beta \int_0^1 d\lambda \sum_n F_n(t) B_n(i\hbar\beta\lambda) \rho_{\text{eq}}. \quad (3.9)$$

В данной формуле мы воспользовались модифицированным представлением Гейзенберга $O(\tau) = \exp(i\mathcal{H}\tau/\hbar) O \exp(-i\mathcal{H}\tau/\hbar)$ с заменой τ на $i\hbar\beta\lambda$, приводящей к замене оператора H_S на $\mathcal{H} = H_S - \sum_c \mu_c N_c$. Нам требуется вычислить математические ожидания макроскопических релевантных переменных, коммутирующих с оператором N_c числа частиц, поэтому можно использовать и $\mathcal{H}$, и H_S . Следует также упомянуть, что функционал Массье–Планка $\Phi(t)$ необходимо разложить, так что появляются флуктуации $\{B_n - \langle B_n \rangle_{\text{eq}}\}$ вокруг равновесных средних.

После линеаризации по внешним полям h_j и параметрам отклика F_n (см. приложение А) окончательно имеем

$$\begin{aligned} \rho_\epsilon(t) = \rho_{\text{rel}}(t) - \beta e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{-i(\omega+i\epsilon)t_1} \int_0^1 d\lambda \left[- \sum_j h_j \dot{A}_j(i\lambda\beta\hbar + t_1) \rho_{\text{eq}} + \right. \\ \left. + \sum_n (F_n \dot{B}_n(i\lambda\beta\hbar + t_1) \rho_{\text{eq}} - i\omega F_n B_n(i\lambda\beta\hbar + t_1) \rho_{\text{eq}}) \right]. \quad (3.10) \end{aligned}$$

Здесь мы учли, что $h_j(t)$ и $F_n(t)$ (3.7) пропорциональны $e^{-i\omega t}$.

Умножим уравнение (3.10) на B_m , возьмем след и используем условие самосогласования (3.5). Получим набор линейных уравнений для термодинамически сопряженных параметров F_n (параметров отклика):

$$\sum_n \{ \langle B_m; \dot{B}_n \rangle_z - i\omega \langle B_m; B_n \rangle_z \} F_n = \sum_j \langle B_m; \dot{A}_j \rangle_z h_j, \quad (3.11)$$

где использовано скалярное произведение Кубо (оператор числа частиц коммутирует с наблюдаемыми)

$$(A|B) = \int_0^1 d\lambda \operatorname{Tr}\{Ae^{-\lambda\beta\mathcal{H}}Be^{\lambda\beta\mathcal{H}}\rho_{\text{eq}}\} = \int_0^1 d\lambda \operatorname{Tr}\{AB(i\lambda\beta\hbar)\rho_{\text{eq}}\} \quad (3.12)$$

и его преобразование Лапласа (термодинамическая корреляционная функция)

$$\langle A; B \rangle_z = \int_{-\infty}^0 dt e^{-izt} (A|B(t)) = \int_0^{\infty} dt e^{izt} (A(t)|B), \quad z = \omega + i\epsilon. \quad (3.13)$$

Линейная система уравнений (3.11) для определения параметров отклика F_n может быть записана как

$$\sum_n P_{mn} F_n = \sum_j D_{mj} h_j; \quad (3.14)$$

число уравнений совпадает с числом неизвестных. Коэффициенты линейной системы уравнений задаются равновесными корреляционными функциями. Подчеркнем, что в классическом пределе соотношения становятся проще, потому что переменные коммутируют и нет дополнительных интегралов в разложении экспоненты.

Можно решить систему линейных уравнений (3.11) с помощью правила Крамера. Параметры отклика F_n оказываются пропорциональными внешним полям h_j с коэффициентами, равными отношению двух определителей. Таким образом, условия самосогласования выполнены, и можно исключить множители Лагранжа. Неравномерная задача формально решена.

Вторая задача, а именно получение равновесных корреляционных функций, может быть решена различными способами, например численным моделированием или с помощью квантово-статистической теории возмущений (методы термодинамических функций Грина и диаграмм Фейнмана, континуального интегрирования и т. д.). Интегрируя по частям, получаем

$$-iz\langle A; B \rangle_z = (A|B) + \langle \dot{A}; B \rangle_z = (A|B) - \langle A; \dot{B} \rangle_z. \quad (3.15)$$

Тогда обобщенные уравнения (3.11) ТЛО можно записать в краткой форме (3.14), где матричные элементы

$$\begin{aligned} P_{mn} &= (B_m|\dot{B}_n) + \langle \dot{B}_m; \dot{B}_n \rangle_{\omega+i\epsilon} - i\omega(B_m|B_n) - i\omega\langle \dot{B}_m; B_n \rangle_{\omega+i\epsilon}, \\ D_{mj} &= (B_m|\dot{A}_j) + \langle \dot{B}_m; \dot{A}_j \rangle_{\omega+i\epsilon} \end{aligned} \quad (3.16)$$

интерпретируются как обобщенные вероятности перехода (интеграл столкновений) и величины, определяющие влияние внешних полей (дрейфовый член).

Вычислив параметры отклика F_n , получаем средние релевантных наблюдаемых (см. уравнение (3.5)):

$$\langle B_n \rangle^t = \langle B_n \rangle_{\text{rel}}^t = -\beta \sum_m F_m e^{i\omega t} N_{mn}, \quad N_{mn} = (B_m|B_n). \quad (3.17)$$

После подстановки полученных F_n эти средние флуктуации становятся пропорциональными полям h_j .

4. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛАЗМЫ

Корреляционная функция сила–сила и статическая электропроводность (электропроводность постоянного тока). В качестве примера применения обобщенной ТЛО найдем электропроводность плазмы заряженных частиц (электронов и ионов), которая находится в статическом однородном электрическом поле, направленном вдоль оси x ; мы полагаем, что $\omega = 0$, $\mathbf{E} = (E, 0, 0) = E\mathbf{e}_x$. Имеем

$$H_F = -eEX, \quad X = \sum_i^{N_e} x_i. \quad (4.1)$$

Вместо полей h_j в данном случае присутствует одно постоянное внешнее поле E . О задаче расчета динамической (оптической) электропроводности при произвольной ω см. работы [13], [14], [18], [19]. Сопряженной переменной A из формулы (3.2), отвечающей за взаимодействие системы со внешним полем, является $A = eX$. Производная по времени $\dot{A} = (e/m)P$, где $P = \sum_i^{N_e} p_{x,i}$ – полный импульс системы электронов в направлении x .

Для простоты мы считаем ионы неподвижными в пространстве вследствие большого соотношения масс (адиабатическое приближение). Тогда перенос заряда осуществляется за счет движения электронов. В общем случае ионы также рассматриваются как подвижные заряженные частицы, вносящие вклад в ток.

Плазма приходит в стационарное состояние, в котором электроны ускоряются внешним полем, но теряют энергию (и импульс) из-за столкновений с ионами. Это неравновесное состояние характеризуется электрическим током, который отсутствует в состоянии теплового равновесия. В качестве релевантной наблюдаемой, характеризующей неравновесное состояние, можно взять плотность электрического тока $j_{\text{el}} = (e/m\Omega)P = (e/\Omega)\dot{X}$. Но мы возьмем полный импульс: $B = P = m\dot{X}$. Уравнения обобщенного линейного отклика (3.14), (3.16) имеют вид

$$F[(\dot{P}|P) + \langle \dot{P}; \dot{P} \rangle_{i\epsilon}] = \frac{e}{m} E \{ (P|P) + \langle P; \dot{P} \rangle_{i\epsilon} \}. \quad (4.2)$$

Слагаемое $(\dot{P}|P)$ исчезает, в чем можно убедиться с помощью тождества Кубо (см. формулу (A.3)), $(\dot{P}|P) = \langle [P, P] \rangle_{\text{eq}} = 0$. С помощью тождества Кубо также можно получить скалярное произведение Кубо

$$(P|P) = m \int_0^1 d\lambda \langle \dot{X}(-i\hbar\beta\lambda)P \rangle_{\text{eq}} = -\frac{im}{\hbar\beta} \text{Tr}\{\rho_{\text{eq}}[X, P]\} = \frac{mN}{\beta}. \quad (4.3)$$

Получаем решение для параметра линейного отклика:

$$F = \frac{e}{m} E \frac{mN/\beta + \langle P; \dot{P} \rangle_{i\epsilon}}{\langle \dot{P}; \dot{P} \rangle_{i\epsilon}}. \quad (4.4)$$

С учетом (3.17) имеем

$$\langle j_{\text{el}} \rangle = \frac{e}{m\Omega} \langle P \rangle_{\text{rel}} = \frac{e\beta}{m\Omega} F(P|P) = \sigma_{\text{dc}} E. \quad (4.5)$$

Сопротивление R в статическом пределе равно

$$R = \frac{1}{\sigma_{\text{dc}}} = \frac{\Omega\beta}{e^2 N^2} \frac{\langle \dot{P}; \dot{P} \rangle_{i\epsilon}}{1 + \frac{\beta}{mN} \langle P; \dot{P} \rangle_{i\epsilon}}. \quad (4.6)$$

Формула Займана для лоренцевской плазмы. Чтобы найти сопротивление R , требуется рассчитать корреляционные функции $\langle \dot{P}; \dot{P} \rangle_{i\epsilon}$ и $\langle P; \dot{P} \rangle_{i\epsilon}$. Для этого нужно задать гамильтониан системы H_S , который в модели лоренцевской плазмы имеет вид (здесь $\mathbf{p}$ – волновой вектор)

$$H_S = H_0 + H_{\text{int}} = \sum_{\mathbf{p}} E_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{p}}^{\dagger} a_{\mathbf{p}} + \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{p}}, \quad E_{\mathbf{p}} = \frac{\hbar^2 p^2}{2m}. \quad (4.7)$$

Координаты $\mathbf{R}_i$ ионов фиксированы, поэтому $V(\mathbf{r}) = \sum_i V_{\text{ei}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$. Преобразование Фурье $V_{\mathbf{q}}$ зависит для изотропных систем только от $q = |\mathbf{q}|$ и будет определено ниже. Реалистичный гамильтониан для плазмы также должен учитывать движение ионов и взаимодействие между электронами, тогда мы имеем двухкомпонентный гамильтониан плазмы с чисто кулоновским взаимодействием между всеми элементами. Такая модель изучалась в работе [10], но не является предметом настоящей работы, мы ограничимся в основном простой моделью Лоренца.

Сила $\dot{P}$, действующая на электроны, получается из x -компоненты полного импульса

$$P = \sum_{\mathbf{p}} \hbar p_x a_{\mathbf{p}}^{\dagger} a_{\mathbf{p}} \quad (4.8)$$

с помощью уравнения

$$[H_S, P] = - \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} \hbar q_x a_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{p}}. \quad (4.9)$$

Найдем x -компоненту корреляционной функции сила–сила в борновском приближении по $V_{\mathbf{q}}$:

$$\langle \dot{P}; \dot{P} \rangle_{i\epsilon} = \int_{-\infty}^0 dt e^{\epsilon t} \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{i}{\hbar} [H_S, P(t - i\lambda\beta\hbar)] \frac{i}{\hbar} [H_S, P] \right\rangle_{\text{eq}}. \quad (4.10)$$

В низшем порядке корреляционная функция сила–сила имеет второй порядок, поэтому можно пренебречь вкладом оператора взаимодействия H_{int} при расчете временной эволюции $\exp[(i/\hbar)H_S(t - i\lambda\beta\hbar)]$, как и при нахождении статистического оператора. Средние значения вычисляются с оператором ρ_0 системы без взаимодействия. Произведение коммутаторов рассчитывается из теоремы Вика. Получаем

$$\begin{aligned} \langle \dot{P}; \dot{P} \rangle_{i\epsilon} &= - \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}, \mathbf{q}'} \int_{-\infty}^0 dt e^{\epsilon t} \int_0^1 d\lambda e^{\frac{i}{\hbar}(E_{\mathbf{p}} - E_{\mathbf{p}+\mathbf{q}})(t - i\hbar\beta\lambda)} V_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}'} q_x q'_x \langle a_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{p}'+\mathbf{q}'}^{\dagger} a_{\mathbf{p}'} \rangle_{\text{eq}} = \\ &= \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{q}} |V_{\mathbf{q}}|^2 \delta(E_{\mathbf{p}} - E_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}) f_{\mathbf{p}} (1 - f_{\mathbf{p}}) \pi \hbar q_x^2. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Так как в изотропной системе направление x можно выбрать произвольно, сделаем замену $q_x^2 = (q_x^2 + q_y^2 + q_z^2)/3 = q^2/3$, считая, что остальные вклады в подынтегральном выражении не зависят от направления в пространстве.

При нахождении сопротивления (4.6) в борновском приближении учтем, что корреляционная функция $\langle P; \dot{P} \rangle_{i\epsilon}(\beta/mN)$ мала по сравнению с единицей, так как содержит силу взаимодействия. Что касается сопротивления, то этот член вносит вклад только в высшие порядки взаимодействия.

Корреляционная функция сила–сила (4.11) далее вычисляется с помощью соотношений

$$-\frac{1}{\beta} \frac{f(E_p)}{E_p} = \frac{e^{\beta(E_p - \mu)}}{(e^{\beta(E_p - \mu)} + 1)^2} = f_p(1 - f_p), \quad \delta(E_p - E_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}) = \frac{m}{\hbar^2 q p} \delta\left(\cos \theta - \frac{q}{2p}\right),$$

поэтому интегрирование по q должно проводиться в пределах $0 \leq q \leq 2p$. Наконец, сопротивление можно вычислить, подставив выражения (4.3) и (4.11) в (4.6), в результате мы получаем формулу Займана–Фабера:

$$R = \frac{m^2 \Omega^3}{12\pi^3 \hbar^3 e^2 N^2} \int_0^\infty dE(p) \left(-\frac{df(E)}{dE} \right) \int_0^{2p} dq q^3 |V_q|^2. \quad (4.12)$$

Выражение для сопротивления зависит от формы потенциала V_q . Для чисто кулоновского потенциала $e^2/(\Omega \epsilon_0 q^2)$ интеграл логарифмически расходится, что свойственно кулоновским интегралам. Расходимость при малых значениях q можно устранить, введя экранирование плазмы. В рамках многочастичного подхода в статическом приближении потенциал Кулона заменяется на потенциал Дебая

$$V_q = \frac{e^2}{\Omega \epsilon_0 (q^2 + \kappa_D^2)}, \quad \kappa_D^2 = r_D^{-2} = \frac{e^2 n}{\epsilon_0 k_B T}, \quad (4.13)$$

где κ_D – обратная длина экранирования Дебая, и мы задаем ионный структурный фактор для некоррелированных положений ионов как $\sum_{i,j} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} = N_{\text{ion}}$. Получаем кулоновский логарифм

$$\Lambda(p) = \int_0^{2p} dq q^3 |V_q|^2 = \ln \sqrt{1+b} - \frac{1}{2} \frac{b}{1+b}, \quad b = \frac{4p^2 \epsilon_0}{\beta e^2 n_e}. \quad (4.14)$$

В пределе низкой плотности при фиксированной температуре функцию распределения Ферми можно заменить на функцию распределения Больцмана. Имеем

$$\sigma_{\text{dc}} = \frac{3}{4\sqrt{2}\pi} \frac{(k_B)^{3/2} (4\pi \epsilon_0)^2}{m^{1/2} e^2} \frac{1}{\Lambda(p_{\text{therm}})}, \quad (4.15)$$

где для кулоновского логарифма использовано приближение среднего значения p с $\hbar^2 p_{\text{therm}}^2 / 2m = 3k_B T / 2$. В пределе низкой плотности асимптотическое поведение кулоновского логарифма Λ имеет вид $-(1/2) \ln n$. Однако формула (4.15) для σ_{dc} неверна и может рассматриваться лишь как приближение. Этот факт обсуждается в следующем разделе при рассмотрении вириального разложения удельного сопротивления.

5. РАСШИРЕННЫЙ НАБОР РЕЛЕВАНТНЫХ НАБЛЮДАЕМЫХ

Различные наборы релевантных наблюдаемых. После полной линеаризации статистического оператора, заданного формулами (3.10) и (3.9), для плотности электрического тока имеем

$$\langle j_{e1} \rangle = \frac{e}{m\Omega} \langle P \rangle = \frac{e\beta}{m\Omega} \left\{ \sum_n [(P|B_n) - \langle P; \dot{B}_n \rangle_{i\epsilon}] F_n + \langle P; P \rangle_{i\epsilon} \frac{e}{m} E \right\} = \sigma_{\text{dc}} E. \quad (5.1)$$

В предыдущем разделе мы получили формулу Займана из корреляционной функции сила–сила, теперь рассмотрим проблему выбора подходящего множества $\{B_n\}$ релевантных наблюдаемых.

Формула Кубо. Рассмотрим различные множества $\{B_n\}$ релевантных наблюдаемых. Самым простым случаем является пустое множество. В нем нет параметров отклика, которые следует исключить. Согласно (5.1) формула Кубо

$$\sigma_{\text{dc}}^{\text{Kubo}} = \frac{e^2 \beta}{m^2 \Omega} \langle P; P \rangle_{i\epsilon}^{\text{irred}} \quad (5.2)$$

получается как следствие результатов работы [20]. Индекс “irred” обозначает неприводимую часть корреляционной функции, поскольку электропроводность описывает только связь между током и внутренним полем, но не со внешним полем. Этот вопрос не обсуждается в текущей работе. Подобное выражение также можно записать для зависящей от волнового вектора динамической электропроводности $\sigma(\mathbf{q}, \omega)$, связанной с прочими величинами такими, как функция отклика, диэлектрическая функция или функция поляризации [13], [14], [19], [21]. Уравнение (5.2) – это утверждение флуктуационно-диссипационной теоремы: равновесные флуктуации плотности тока связаны с диссипативными свойствами, а именно с электропроводностью.

Идея связать электропроводность с автокорреляционной функцией токов при тепловом равновесии выглядит привлекательно, так как известен статистический оператор. Для любой плотности и степени вырождения можно провести численное моделирование. При конечных $\mathbf{q}$ и ω можно выполнить аналитические расчеты для невзаимодействующих квантовых газов, и это дает приближение случайной фазы. В системах без взаимодействия в пределе $\mathbf{q} \rightarrow 0$, $\omega \rightarrow 0$ электропроводность постоянного тока становится бесконечной. В низшем порядке теории возмущений получаем результат

$$\sigma_{\text{dc}}^{\text{Kubo},0} = \frac{ne^2}{m} \frac{1}{\epsilon}, \quad (5.3)$$

который расходится при $\epsilon \rightarrow 0$. Теория возмущений непосредственно неприменима для получения электропроводности постоянного тока в системе взаимодействующих заряженных частиц. Применение теории возмущений для формулы Кубо обсуждается в разделе 6.

Корреляционная функция сила–сила. Как было показано в предыдущем разделе, для описания неравновесного состояния, когда система заряженных частиц подвергается воздействию электрического поля, в качестве релевантной переменной можно рассматривать электрический ток. Так как полный импульс связан с электрическим полем, именно его можно выбрать в качестве релевантной наблюдаемой, $B_n = P$. Тогда характер уравнения (5.1) меняется. В соответствии с уравнением отклика (3.11) имеем

$$-\langle P; \dot{P} \rangle_{i\epsilon} F_n + \langle P; P \rangle_{i\epsilon} \frac{e}{m} E = 0, \quad (5.4)$$

таким образом, слагаемые компенсируют друг друга. Будучи релевантной наблюдаемой, усредненная плотность тока определяется параметром отклика F , который находится из решения уравнения (5.4). Получаем обратную электропроводность (сопротивление) как коэффициент автокорреляции поле–поле (см. уравнение (4.6)). Теперь можно применить теорию возмущений, и в борновском приближении мы получаем стандартный результат теории переноса, а именно формулу Займана (4.12). Можно сделать вывод, что использование релевантных наблюдаемых является хорошей стартовой точкой для теории возмущений. В отличие от формулы Кубо,

в которой в качестве начального состояния взято состояние теплового равновесия, в нашем случае правильный ток воспроизводится уже в начальном состоянии и не требует своего расчета с помощью динамической эволюции.

Тем не менее, несмотря на прекрасные результаты, которые получаются с помощью формулы Займана в твердых телах и жидких металлах, где электроны сильно вырождены, нельзя заключить, что выражение (4.15) для электропроводности в плазмах с низкой плотностью (невыврожденный предел при постоянной температуре T) является правильным в рассматриваемом низшем порядке теории возмущений. Неверным оказывается множитель $3/(4\sqrt{2\pi})$ в (4.15). Если перейти к следующему порядку взаимодействия, появляются расходящиеся вклады. Этих расходимостей можно избежать, вычислив частичную сумму ряда, при этом также изменятся коэффициенты в уравнении (4.15), полученные в низшем порядке пертурбативного разложения. Расходящиеся вклады также можно устранить, расширив набор релевантных наблюдаемых $\{B_n\}$ (см. ниже).

Можно показать, что выражение для сопротивления (4.6) и формула Кубо (5.2) согласованы. Применим интегрирование по частям: $\langle \dot{P}; \dot{P} \rangle_{i\epsilon} = \langle \dot{P}|P \rangle - \epsilon \langle \dot{P}; P \rangle_{i\epsilon}$, где $\langle \dot{P}|P \rangle = \langle [P, P] \rangle = 0$ и $\langle \dot{P}; P \rangle_{i\epsilon} = -(P|P) + \epsilon \langle P; P \rangle_{i\epsilon}$. Тогда, помимо скалярных произведений Кубо, возникают только автокорреляционные функции импульса:

$$\sigma_{dc} = \frac{ne^2}{m} \frac{mN/\beta + \langle P; \dot{P} \rangle_{i\epsilon}}{\langle \dot{P}; \dot{P} \rangle_{i\epsilon}} = \frac{ne^2}{m} \frac{-\langle P; P \rangle_{i\epsilon}}{-(P|P) + \epsilon \langle P; P \rangle_{i\epsilon}}. \quad (5.5)$$

Предположив, что автокорреляционная функция импульса конечна, в пределе $\epsilon \rightarrow 0$ можно опустить пропорциональное слагаемое ϵ в выражении $-(P|P) + \epsilon \langle P; P \rangle_{i\epsilon}$, поэтому с учетом равенства (4.3) из (5.5) восстанавливается формула Кубо (5.2).

Высшие моменты одночастичной функции распределения. В стационарном неравновесном состоянии наряду с электрическим током могут появиться и другие отклонения от теплового равновесия, например термический ток. В общем случае для однородных систем в качестве релевантных наблюдаемых B_n можно рассмотреть моменты произвольного порядка для одночастичной функции распределения:

$$P_n = \sum_{\mathbf{p}} \hbar p_x (\beta E_p)^{n/2} a_{\mathbf{p}}^\dagger a_{\mathbf{p}}. \quad (5.6)$$

С помощью, например, вариационного принципа Колера [12], [14] можно убедиться, что с увеличением порядка момента результат

$$\sigma_{dc} = s \frac{(k_B)^{3/2} (4\pi\epsilon_0)^2}{m^{1/2} e^2} \frac{1}{\Lambda(p_{\text{therm}})} \quad (5.7)$$

улучшается. Значение $s = 3/(4\sqrt{2\pi})$, полученное с учетом момента первого порядка, возрастает до предельного значения $s = 2^{5/2}/\pi^{3/2}$. Подробности можно найти в работах [11]–[13], где также рассмотрены термоэлектрические эффекты в плазме.

Одночастичная функция распределения и общий вид линеаризованного уравнения Больцмана. Если в качестве набора $\{B_n\}$ релевантных наблюдаемых выбраны операторы n_ν числа заполнения состояний $|\nu\rangle$ единичной (квази-)частицы, то получаются кинетические уравнения. Одночастичное состояние $|\nu\rangle$ описывается полным набором квантовых чисел – импульсом, спином и типом частицы

в однородной многокомпонентной плазме. В состоянии теплового равновесия средние от операторов числа заполнения состояний квазичастицы заданы функциями распределения Ферми или Бозе, $\langle n_\nu \rangle_{\text{eq}} = f_\nu^0 = \text{Tr}\{\rho_{\text{eq}} n_\nu\}$. Эти равновесные числа заполнения меняются под воздействием внешнего поля. Рассмотрим отклонения $\Delta n_\nu = n_\nu - f_\nu^0$ в качестве релевантных наблюдаемых. Они описывают флуктуации чисел заполнения. Уравнения отклика, которые позволяют исключить параметры $F_\nu(t)$, имеют структуру линейной системы связанных уравнений Больцмана для квазичастиц [14]:

$$\frac{e}{m} \mathbf{E} \cdot [(\mathbf{P}|n_\nu) + \langle \mathbf{P}; \dot{n}_\nu \rangle_{\omega+i\epsilon}] = \sum_{\nu'} F_{\nu'} P_{\nu'\nu}, \quad (5.8)$$

где

$$P_{\nu'\nu} = \langle \dot{n}_{\nu'} | \Delta n_\nu \rangle + \langle \dot{n}_{\nu'}; \dot{n}_\nu \rangle_{\omega+i\epsilon} + i\omega \{ (\Delta n_{\nu'} | \Delta n_\nu) - \langle \dot{n}_{\nu'}; \Delta n_\nu \rangle_{\omega+i\epsilon} \}. \quad (5.9)$$

Параметры отклика $F_\nu(t)$ связаны с математическими ожиданиями чисел заполнения по формуле

$$f_\nu(t) = \text{Tr}\{\rho(t) n_\nu\} = f_\nu^0 + \beta \sum_{\nu'} F_{\nu'} (\Delta n_{\nu'} | \Delta n_\nu). \quad (5.10)$$

Общий вид линейного уравнения Больцмана (5.8) можно сравнить с выражением, полученным из КТ. Левую часть уравнения (5.8) можно интерпретировать как дрейфовый член, при этом эффекты собственной энергии включены в корреляционную функцию $\langle \mathbf{P}; \dot{n}_\nu \rangle_{\omega-i\epsilon}$. В статическом случае $\omega = 0$, а оператор столкновений задан как $\langle \dot{n}_{\nu'}; \dot{n}_\nu \rangle_{i\epsilon}$. Поскольку операторы n_ν коммутируют, из тождества Кубо следует, что $\langle \dot{n}_{\nu'} | n_\nu \rangle = (1/\hbar\beta) \langle [n_{\nu'}, n_\nu] \rangle = 0$. Точнее говоря, оператор столкновений выражается через корреляционную функцию стохастической части флуктуаций (см. выражение (7.1) ниже).

В общем случае оператор столкновения записывается в терминах равновесных корреляционных функций флуктуаций, которые можно рассчитать с помощью различных методов теории многочастичных систем. В частности, в модели Лоренца формула (5.7) с $s = 2^{5/2}/\pi^{3/2}$ была получена в работах [11]–[13]. Кроме того, по сравнению с КТ [14] в рамках рассматриваемой в настоящей работе ТЛО не возникает проблем при анализе высокочастотного поведения диэлектрической функции (тормозное излучение).

Двухчастичная функция распределения и связанные состояния. Еще больше информации можно получить, рассматривая двухчастичные неравновесные распределения. В качестве примера упомянем релаксационный эффект Дебая–Онзагера [10], [11]. Другим важным процессом является образование связанных состояний. Естественно рассмотреть связанные состояния как новый тип частиц и включить числа заполнения (точнее, матрицу плотности) состояний связанных частиц в набор релевантных наблюдаемых [22], [23]. В системе с низкой плотностью для динамического образования связанных состояний из свободных требуется большое время, потому что связанные состояния не могут возникнуть при бинарных столкновениях и необходима третья частица, чтобы выполнялись законы сохранения. Подход, в котором связанные состояния рассматриваются как новый тип частиц в системе со слабым взаимодействием, называется химической картиной.

Включение начальных корреляций для усовершенствования КТ, в частности для соответствия закону сохранения полной энергии, является важным шагом, сделанным в последние десятилетия (см. работу [24] и ссылки в ней). Другие подходы можно найти, например, в работах [25], [26]. Мы не обсуждаем более общие методы, поскольку в настоящей работе наше внимание сосредоточено на электропроводности плазмы.

Вириальное разложение электропроводности плазмы. Основываясь на выводах из предыдущего раздела, для электропроводности системы заряженных частиц можно ожидать следующее разложение при низкой плотности [10], [27]:

$$\sigma^{-1}(T, n) = A(T) \ln n + B(T) + C(T)n^{1/2} \ln n \pm \dots, \quad (5.11)$$

где

$$A(T) = -\frac{1}{2s} \frac{e^2 m^{1/2}}{(4\pi\epsilon_0)^2 (k_B T)^{3/2}}.$$

Подчеркнем, что если ограничиться первым членом с коэффициентом $A(T)$, то получается точный результат $s = 2^{5/2}/\pi^{3/2}$ для лоренцевской плазмы. Выражения для высших вириальных коэффициентов $B(T)$, $C(T)$ были найдены в работе [10], а их точные значения пока обсуждаются.

В низшем порядке теории возмущений, используя только ограниченный набор релевантных наблюдаемых, мы получаем приближения, которые не являются точными, но могут пониматься как вариационные решения. Например, принимая во внимание только момент первого порядка, как в случае корреляционной функции сила–сила, и рассчитывая корреляционную функцию в борновском приближении, можно получить только приближенное значение $s = 3/(4\sqrt{2}\pi)$. Если улучшать такое приближение, рассматривая динамическое экранирование или сильные столкновения [10], [12], [13], то меняются значения кулоновского логарифма, в частности $B(T)$, $C(T)$. Чтобы получить правильное значение $A(T)$, необходимо рассмотреть более высокие порядки теории возмущений, которые расходятся. После вычисления частичной суммы ряда мы можем ожидать появления верного результата. В качестве более физической альтернативы можно расширить набор релевантных наблюдаемых, включив в него моменты более высокого порядка для одночастичных чисел заполнения, как обсуждалось выше.

По сравнению с лоренцевской плазмой, где электроны взаимодействуют только с ионами (в фиксированном положении), кулоновская плазма более интересна, потому что в ней взаимодействуют все заряженные компоненты. Влияние электрон–электронного взаимодействия на электропроводность постоянного тока является предметом дискуссий, потому что в корреляционной функции сила–сила не появляется дополнительных членов. Полный импульс электронной подсистемы не меняется, поскольку он сохраняется при электрон–электронном взаимодействии. Однако при рассмотрении более высоких моментов получается результат Шпитцера $s = 0.591$ [28] (см. работы [12], [14] для обсуждения). Также в этом случае простое приближение улучшается путем суммирования сингулярных членов более высоких порядков теории возмущений, что достаточно сложно, или путем использования расширенного набора релевантных наблюдаемых.

Прыжковая проводимость. Похожая задача возникает при расчете прыжковой проводимости [11], [17]. В этом случае гамильтониан содержит вклад электронов, которые находятся в связанных локализованных состояниях в (неупорядоченных) точках $\mathbf{R}_i$, где расположены ионы, а также элементы трансфер-матрицы, описывающие туннелирование (прыжки) локализованных электронов. Простой вывод формулы Кубо (5.2) дает конечный результат, который, однако, является лишь приближением. Правильный результат для прыжковой проводимости можно получить, приняв локальные числа заполнения n_i в ионных позициях $\mathbf{R}_i$ за релевантные наблюдаемые. Эту проблему можно найти в литературе, где она обсуждается с разных точек зрения [17], [22], но ситуация становится проще при использовании подхода Зубарева, который позволяет рассмотреть расширенный набор релевантных наблюдаемых, включив в него числа заполнения локализованных состояний. Соответствующие параметры отклика λ_i можно интерпретировать как локальные химические потенциалы.

6. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФУНКЦИЙ ГРИНА К ФОРМУЛЕ КУБО

Функции отклика и термодинамические функции Грина. Мы ищем ответ на вопрос о том, можно ли, чтобы получить корректные результаты для электропроводности, суммировать ряд теории возмущений, даже если начинать с выражения для проводимости, полученного при сокращенном множестве $\{B_n\}$ релевантных наблюдаемых, как упоминается в разделе 5. Возьмем в качестве стартовой точки грубое описание неравновесной ситуации с помощью соответствующего релевантного статистического оператора $\rho_{\text{rel}}(t)$, тогда нужно восстановить отсутствующие корреляции из динамики. Это означает, что необходимо рассмотреть более высокие порядки пертурбативного разложения оператора временной эволюции. В данном разделе мы демонстрируем это, рассматривая простой случай электропроводности $\sigma(\omega)$. Мы показываем, что, даже если взять в качестве начального простой случай пустого множества релевантных наблюдаемых $\{B_n\}$, т. е. начать с формулы Кубо, то для получения удовлетворительного результата, касающегося корреляции сила–сила в борновском приближении из раздела 4, требуется теория возмущений более высокого порядка и вычисление частичной суммы ряда. Мы используем метод термодинамических функций Грина в рамках квантово-статистического подхода. В качестве примера рассмотрим модель Лоренца.

Начнем с формулы Кубо (5.2) (множитель $1/3$ появляется из-за векторного представления и изотропности пространства)

$$\sigma^{\text{Kubo}}(\omega) = \frac{e^2 \beta}{3m^2 \Omega} \langle \mathbf{P}; \mathbf{P} \rangle_{\omega+i\epsilon}^{\text{irred}}, \quad (6.1)$$

где $\mathbf{P}$ задан формулой (4.8), так что

$$\sigma^{\text{Kubo}}(\omega) = \frac{e^2 \beta \hbar^2}{3m^2 \Omega} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} \mathbf{p} \cdot \mathbf{p}' \langle n_{\mathbf{p}}; n_{\mathbf{p}'} \rangle_{\omega+i\epsilon}^{\text{irred}}. \quad (6.2)$$

Необходимо вычислить преобразование Лапласа корреляционной функции:

$$\langle a_{\mathbf{p}}^\dagger a_{\mathbf{p}}; a_{\mathbf{p}'}^\dagger a_{\mathbf{p}'} \rangle_z = \int_0^\infty dt e^{izt} \int_0^1 d\lambda \text{Tr} \{ e^{\frac{i}{\hbar} H_S(t-i\hbar\beta\lambda)} a_{\mathbf{p}}^\dagger a_{\mathbf{p}} e^{-\frac{i}{\hbar} H_S(t-i\hbar\beta\lambda)} a_{\mathbf{p}'}^\dagger a_{\mathbf{p}'} \rho_{\text{eq}} \}.$$

Зависимость от времени и равновесный статистический оператор определяются через гамильтониан системы $H_S = H_0 + H_{\text{int}}$ (4.7). В случае системы заряженных частиц за член взаимодействия можно принять кулоновское взаимодействие между компонентами плазмы. Для модели Лоренца рассматривается только электронное взаимодействие (4.13).

Чтобы выполнить расчет корреляционных функций, возникающих в ТЛО, мы используем метод термодинамических функций Грина [6]. Термодинамическая функция Грина операторов A, B определяется как

$$G_{A,B}(iz_\lambda) = \int_0^\beta d\tau e^{iz_\lambda \tau} \langle T \{ A(\tau) B \} \rangle, \quad (6.3)$$

где мы использовали аналогичную представлению Гейзенберга зависимость от параметра τ в соответствии с формулой

$$A(\tau) = \exp \left\{ \tau \left(H_0 - \sum \mu_c N_c \right) \right\} A \exp \left\{ -\tau \left(H_0 - \sum \mu_c N_c \right) \right\}, \quad (6.4)$$

а T -произведение обозначает упорядочение операторов справа налево по мере роста значения параметра τ . Преобразование Фурье определено при бозонных частотах Мацубары $z_\lambda = \pi\lambda/\beta$, где $\lambda = 0, \pm 2, \dots$ пробегает множество четных чисел. Аналитическое продолжение с z_λ на всю комплексную z -плоскость дает спектральную функцию $\text{Im } G_{A,B}(\omega + i\epsilon)$ в точке $z = \omega + i\epsilon$.

Используем следующее соотношение:

$$\langle A; B \rangle_z = \frac{\hbar}{\beta} \int \frac{d\omega'}{i\pi} \frac{1}{z - \omega'} \frac{1}{\omega'} \text{Im } G_{A,B}(\omega' + i\epsilon). \quad (6.5)$$

Аналогичное соотношение можно получить для скалярного произведения Кубо.

Для формулы Кубо (6.1) имеем

$$\sigma^{\text{Kubo}}(\omega) = \frac{e^2 \beta}{3m^2 \Omega} \frac{\hbar}{\beta} \int \frac{d\omega'}{i\pi} \frac{1}{z - \omega'} \frac{1}{\omega'} \text{Im } G_{\mathbf{P},\mathbf{P}}(0, \omega' + i\epsilon), \quad (6.6)$$

где

$$G_{\mathbf{P},\mathbf{P}}(\mathbf{Q}, iZ_\lambda) = \hbar^2 \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} \mathbf{p} \cdot \mathbf{p}' \sum_{z_\nu, z'_\nu} \Pi(\mathbf{p}, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda, \mathbf{p}', iz'_\nu). \quad (6.7)$$

Используя диаграммы Фейнмана, мы получаем, что поляризационная функция $\Pi(\mathbf{p}, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda, \mathbf{p}', iz'_\nu)$ есть сумма всех неприводимых диаграмм со свободной левой вершиной (входящий пропагатор $\mathbf{p}, iz_\nu$, исходящий пропагатор $\mathbf{p} + \mathbf{Q}, iz_\nu + iZ_\lambda$) и свободной правой вершиной (входящий пропагатор $\mathbf{p}' + \mathbf{Q}, iz'_\nu + iZ_\lambda$, исходящий пропагатор $\mathbf{p}', iz'_\nu$). Поляризационная функция связана с диэлектрической функцией $\varepsilon(\mathbf{Q}, iZ_\lambda)$ от волнового вектора $\mathbf{Q}$ и бозонной частоты Мацубары iZ_λ . Простейшей диаграммой является хорошо известная петля приближения случайных фаз.

Аналитическое продолжение $iZ_\lambda \rightarrow z$ и подстановка $z = \omega + i\epsilon$ вместе с пределом $\mathbf{Q} \rightarrow 0$ приводят к динамической электропроводности в длинноволновом пределе. Статическая электропроводность (электропроводность постоянного тока) получается при $\mathbf{Q} = 0$ и $z \rightarrow i\epsilon$.

Нулевой порядок по взаимодействию. В низшем порядке по взаимодействию поляризационная функция задается с помощью приближения случайных фаз:

$$\sum_{z_\nu, z'_\nu} \Pi^{\text{RPA}}(\mathbf{p}, iz_\nu, \mathbf{Q}, iz'_\nu, \mathbf{p}', iz'_\nu) = \frac{f(E_p) - f(E_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}})}{iz_\lambda + E_p - E_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}}} \delta_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'}. \quad (6.8)$$

Аналитическое продолжение на комплексную z -плоскость и приближение к действительной оси сверху ($iz_\lambda \rightarrow z = \omega + i\epsilon$) определяет скачок мнимой части при пересечении действительной оси. Это дает спектральную плотность:

$$I_{n_{\mathbf{p}}, n_{\mathbf{p}'}}(\omega, Q) = 2\pi f(E_p)[1 - f(E_p)] \delta_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} \delta(\omega + E_p - E_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}}). \quad (6.9)$$

После преобразования Фурье имеем для преобразования Лапласа

$$\langle a_{\mathbf{p}}^\dagger a_{\mathbf{p}'}; a_{\mathbf{p}}^\dagger a_{\mathbf{p}'} \rangle_{i\epsilon} = \frac{1}{\epsilon} f(E_p)[1 - f(E_p)] \delta_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} \quad (6.10)$$

и, наконец,

$$\begin{aligned} \sigma^{\text{Kubo}, 0}(\omega) \Big|_{\omega=0} &= \frac{e^2 \beta \hbar^2}{3m^2 \Omega} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} \mathbf{p} \cdot \mathbf{p}' \frac{1}{\epsilon} f(E_p)[1 - f(E_p)] \delta_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} = \\ &= \frac{e^2 \beta \hbar^2}{3m^2 \Omega} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \Omega p^2 \frac{1}{\epsilon} f(E_p)[1 - f(E_p)]. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Возьмем интеграл по частям, получим результат (5.3) для $\sigma_{\text{dc}}^{\text{Kubo}, 0}$. Очевидно, что, как уже упоминалось, низший порядок теории возмущений расходится при $\epsilon \rightarrow 0$. В этом приближении электрический ток сохраняется, а корреляционная функция не зависит от времени.

Одетые пропагаторы. Рассматривая более высокие порядки теории возмущений, заменим свободные пропагаторы на одетые пропагаторы, определяемые собственной энергией,

$$\begin{aligned} G(\mathbf{p}, iz_\nu) &= \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{1}{iz_\nu - \omega} A(\mathbf{p}, \omega) = \\ &= \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{1}{iz_\nu - \omega} \frac{\text{Im } \Sigma(\mathbf{p}, \omega)}{[\omega - E_p - \text{Re } \Sigma(\mathbf{p}, \omega)]^2 + [\text{Im } \Sigma(\mathbf{p}, \omega)]^2}. \end{aligned} \quad (6.12)$$

Теперь нам необходимо выражение для внутренней энергии $\Sigma(\mathbf{p}, iz_\nu)$.

Используем вновь борновское приближение, где в низшем порядке плотности

$$\begin{aligned} \Sigma(\mathbf{p}, iz_\nu) &= \frac{1}{\beta^2} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \Omega_\mu, z'_\nu} V^2(q) \frac{1}{iz'_\nu - E_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}} \frac{1}{i\Omega_\mu - iz'_\nu - E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\text{ion}}} \frac{1}{i\Omega_\mu - iz_\nu - E_{\mathbf{k}}^{\text{ion}}} = \\ &= \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}} V^2(q) \frac{f(E_{\mathbf{k}}^{\text{ion}})}{iz_\nu + E_{\mathbf{k}}^{\text{ion}} - E_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\text{ion}}} + \mathcal{O}(n) \end{aligned} \quad (6.13)$$

(начинаем с суммирования по z'_ν и пренебрегаем $f(E_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}), f(E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\text{ion}}) \ll 1$). В адиабатическом пределе, когда столкновения электронов с ионами квазиупругие, вкладом $E_k^{\text{ion}} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\text{ion}}$ можно пренебречь, отсюда имеем

$$\Sigma(\mathbf{p}, E_p) = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}} V^2(q) \frac{f(E_k^{\text{ion}})}{E_p - E_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}}, \quad (6.14)$$

и тогда

$$\text{Im } \Sigma(\mathbf{p}, E_p) = \frac{\hbar}{2\tau_p} = N_{\text{ion}} \sum_{\mathbf{q}} V^2(q) \pi \delta(E_p - E_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}), \quad (6.15)$$

что в явном виде выражает сохранение энергии в процессе столкновения с ионами в адиабатическом пределе.

Приближим поляризационную функцию произведением двух полных одночастичных функций Грина (см. приложение Б). Имеем для $iZ_\lambda \rightarrow \omega + i\epsilon$

$$\begin{aligned} \text{Im} \sum_{z_\nu, z'_\nu} \Pi^{GG}(\mathbf{p}, iz_\nu, \mathbf{Q}, \omega, \mathbf{p}', iz'_\nu) &= \\ &= \frac{1/\tau_p + 1/\tau_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}}}{(\omega + E_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}} - E_p)^2 + (1/\tau_p + 1/\tau_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}})^2} [f(E_p) - f(E_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}})] \delta_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'}. \end{aligned} \quad (6.16)$$

Преобразование Лапласа спектральной функции дает

$$\begin{aligned} \langle n_{\mathbf{p}}; n_{\mathbf{p}'} \rangle_{i\epsilon} \delta_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} &= \frac{2/\tau_p}{(E_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}} - E_p)^2 + 4/\tau_p^2} f(\epsilon_p) [1 - f(E_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}})] \delta_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} = \\ &= \frac{1}{2} \tau_p f(E_p) [1 - f(E_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}})] \delta_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'}, \end{aligned} \quad (6.17)$$

таким образом, с учетом уравнения (6.2) из соотношения (6.6) мы получаем вклад

$$\sigma^{\text{Kubo},1}(0) = \frac{e^2 \beta \hbar^2}{3m^2 \Omega} \sum_{\mathbf{p}} \frac{1}{2} p^2 \tau_p f(E_p) [1 - f(E_p)] = \frac{ne^2}{m^2} \bar{\tau}. \quad (6.18)$$

Здесь введено среднее значение $\bar{\tau}$ полного поперечного сечения, выраженное через величины τ_p , заданные в формуле (6.15). Этот результат для σ_{dc} конечен, но не является корректным: вместо полного поперечного сечения $\bar{\tau}$ должно стоять поперечное сечение переноса электронов. Это показывает, что вычисления с помощью пертурбативных разложений следует проводить аккуратно. Конкретный порядок теории возмущений дает не точное выражение, а только некоторое приближение. Необходимо учесть все релевантные вклады (см. следующий пункт). Так называемые приближения, поддерживающие законы сохранения, известны в общей теории [29] термодинамических функций Грина.

Вклад вершины. Для полноты изложения необходимо рассмотреть остальные диаграммы того же порядка, что и члены, отвечающие собственной энергии (поправки к вершинам). Для суммирования подобных вкладов рассмотрим уравнение Бете–Солпитера

$$\begin{aligned} \Pi(\mathbf{p}, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda, \mathbf{p}', iz'_\nu) &= \int \frac{d\omega_1}{2\pi} \int \frac{d\omega_2}{2\pi} A(\mathbf{p}, \omega_1) A(\mathbf{p} - \mathbf{Q}, \omega_2) \frac{1}{iz_\nu - \omega_1} \frac{1}{iz_\nu - iZ_\lambda - \omega_2} \times \\ &\times \left\{ \delta_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} \delta_{z_\nu, z'_\nu} + \sum_{\mathbf{p}_1, z_1} \Gamma(\mathbf{p}, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda, \mathbf{p}_1, iz_1) \Pi(\mathbf{p}_1, iz_1, \mathbf{Q}, iZ_\lambda, \mathbf{p}', iz'_\nu) \right\}. \end{aligned} \quad (6.19)$$

Здесь, помимо произведения полных одночастичных пропагаторов $G(\mathbf{p}, iz_\nu)$ (6.16), введено ядро эффективного взаимодействия $\Gamma(\mathbf{p}, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda, \mathbf{p}_1, iz_1)$, которое можно представить с помощью соответствующих неприводимых диаграмм. В отличие от уравнения Дайсона или уравнения экранирования, для которых возможно алгебраическое решение, уравнение Бете–Солпитера (6.19) является интегральным уравнением, потому что в Π переменные $\mathbf{p}, iz_\nu$ меняются на $\mathbf{p}_1, iz_1$, которые нужно проинтегрировать после умножения на Γ . Для решения проведем упрощения, касающиеся зависимости от $\mathbf{p}_1, iz_1$ (см. приложение В). В результате с учетом соотношения (B.10) имеем

$$\sigma^{\text{Kubo},2}(0) = \frac{ne^2}{m} \tau^{\text{transp}}, \quad (6.20)$$

где полное поперечное сечение заменено на поперечное сечение переноса.

Можно сделать вывод, что пертурбативный подход достаточно громоздкий, но он дает представление о том, как работает метод НСО Зубарева. Результат для корреляционной функции сила–сила, который мы получили напрямую, воспроизвести непросто. Также очевидно, что этот результат неверен, неправильным является множитель перед кулоновским логарифмом. При переходе к более высоким порядкам теории возмущений потребуется больше усилий, но, возможно, мы получим правильный множитель. Проще работать с числами заполнения в качестве релевантных наблюдаемых, которые приводят к кинетическим уравнениям, а решение для электропроводности лоренцевской плазмы можно найти с помощью приближения времени релаксации.

Модель лоренцевской плазмы достаточно проста, поэтому ряд теории возмущений можно суммировать. Решая уравнение Шредингера для электрона, движущегося в потенциале фиксированной ионной конфигурации, можно заменить приближение случайных фаз (6.8) для поляризационной функции на атомную петлю, используя полный электрон-ионный двухчастичный пропагатор [30]. Это соответствует формуле Кубо–Гринвуда, которая обсуждается в следующем пункте.

Более реалистичный подход к электропроводности плазмы должен содержать электрон-электронные столкновения [28]. Для этого необходимо рассматривать более высокие порядки теории возмущений, что выходит за рамки настоящей статьи. Заметим, что даже при использовании формулы Кубо–Гринвуда проблема включения в модель электрон-электронных столкновений остается нерешенной [31]. Напротив, в рамках обобщенной ТЛО учет электрон-электронных столкновений не составляет проблемы.

Подход Кубо–Гринвуда. Можно избежать пертурбативных разложений, если применить для многочастичной системы численные решения. Так поступают, например, при моделировании (классической) молекулярной динамики (МД). В твердых телах квантовое решение ищется с помощью функциональной теории плотности (ФТП). Начальной точкой для вычисления электропроводности в рамках метода ФТП–МД является формула Кубо (6.5). Равновесный статистический оператор ρ_{eq} содержит гамильтониан Кона–Шэма H_{KS} [31]. В качестве конкретного примера рассмотрим лоренцевскую плазму с заданной конфигурацией ионов и решение уравнения Шредингера для кулоновского электрон-ионного потенциала. Мы кратко обсудим данный подход к весьма популярной ныне задаче расчета электропроводности в сложных системах. Дальнейшие ссылки приведены в работе [31].

В рамках метода ФТП–МД рассматривается система невзаимодействующих электронов в потенциале ионов, находящихся в фиксированных точках $\mathbf{R}_i$ (конфигурация), а эффективное одночастичное уравнение Шредингера

$$H_{\text{KS}}|\mathbf{k}\nu\rangle = E_{\mathbf{k}\nu}|\mathbf{k}\nu\rangle \quad (6.21)$$

решается численно. Рассматривается конечное число электронов и ионов и периодические граничные условия. Дискретные волновые числа $\mathbf{k}$ задаются периодическими граничными условиями, а уровень связанного состояния распадается на поддиапазоны ν в соответствии с числом ионов в ячейке Ω_c периодической решетки. В представлении Гейзенберга зависимость от времени операторов в автокорреляционной функции импульса записывается как

$$\mathbf{P}(t - i\hbar\tau) = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(t - i\hbar\tau)H_{\text{KS}}\right\}\mathbf{P}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}(t - i\hbar\tau)H_{\text{KS}}\right\}. \quad (6.22)$$

Оператор импульса при вторичном квантовании разлагается по базису:

$$\mathbf{P} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \nu, \nu'} \langle \mathbf{k}\nu | \mathbf{p} | \mathbf{k}'\nu' \rangle a_{\mathbf{k}\nu}^\dagger a_{\mathbf{k}'\nu'}. \quad (6.23)$$

Матричные элементы имеют вид

$$\langle \mathbf{k}\nu | \mathbf{p} | \mathbf{k}'\nu' \rangle = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left[\hbar \mathbf{k} \delta_{\nu, \nu'} + \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} d^3\mathbf{r} u_{\mathbf{k}\nu}^*(\mathbf{r}) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}\nu'}(\mathbf{r}) \right]. \quad (6.24)$$

В таком представлении напрямую получается зависимость от времени для оператора импульса. Среднее с равновесным статистическим оператором вычисляется путем использования теоремы Вика. Из формулы Кубо (6.5) находим выражение для действительной части оптического тензора электропроводности:

$$\text{Re } \sigma_{\alpha\beta}^{\text{KG}}(\omega) = \frac{2\pi e^2}{3\Omega_c m^2 \omega} \sum_{\mathbf{k}, \nu, \nu'} \langle \mathbf{k}\nu | \mathbf{p}_\alpha | \mathbf{k}\nu' \rangle \cdot \langle \mathbf{k}\nu' | \mathbf{p}_\beta | \mathbf{k}\nu \rangle (f_{\mathbf{k}\nu} - f_{\mathbf{k}\nu'}) \delta_\epsilon(E_{\mathbf{k}\nu} - E_{\mathbf{k}\nu'} - \hbar\omega). \quad (6.25)$$

Численный расчет электропроводности постоянного тока $\lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma_{\alpha\beta}^{\text{KG}}(\omega)$ затруднен из-за появления неопределенности типа 0/0. Для преодоления этой трудности вводится расширенная δ -функция

$$\delta_\epsilon(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\epsilon}{x^2 + \epsilon^2},$$

позволяющая совершить гладкий переход в статическом случае ($\omega \rightarrow 0$). Расширение δ -функции требуется для применения формулы Кубо–Гринвуда (6.25) в силу конечности объема моделирования Ω_c и получающихся дискретных собственных значений. Например, можно использовать гауссово расширение, настолько малое, насколько это можно сделать без восстановления локальных осцилляций в оптической электропроводности, возникающих из-за дискретной структуры полосы (см. ссылки в работе [31]).

Конечную ширину функции $\delta_\epsilon(x)$ можно интерпретировать как дополнительное затухание, позволяющее устранить дискретность уровней, связанную с конечным

объемом при периодических граничных условиях. Предел $\epsilon \rightarrow 0$ можно брать только в окончательных выражениях, просуммировав все порядки пертурбативного разложения теории возмущений. При разложении по электрон-ионному взаимодействию V необходимо взять предел ван Хова $V^2/\epsilon \rightarrow 0$. Тогда можно разложить выражение (6.25) при конечном ϵ .

С учетом разложения (без образования поддиапазонов ν)

$$\langle \mathbf{k}_1 | \mathbf{p} | \mathbf{k}_2 \rangle = \hbar \mathbf{k}_1 \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} + \frac{\langle \mathbf{k}_1 | V | \mathbf{k}_2 \rangle}{E_{\mathbf{k}_1} - E_{\mathbf{k}_2}} (\hbar \mathbf{k}_1 - \hbar \mathbf{k}_2) \quad (6.26)$$

мы имеем для $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}$ и $\langle \mathbf{k}_1 | V | \mathbf{k}_2 \rangle = V_q$

$$\text{Re } \sigma^{\text{KG}}(0) = \frac{\pi e^2 \hbar}{3m^2 \Omega} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \frac{\partial f(E_k)}{\partial E_k} \left(\mathbf{k} \delta_{\mathbf{q}, 0} + \frac{V_q}{E_k - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \mathbf{q} + \dots \right)^2 \frac{\epsilon}{\epsilon^2 + (E_k - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^2}. \quad (6.27)$$

Рассматривая экранированное взаимодействие с некоррелированными единично заряженными ионами в невырожденном случае при

$$V_q^2 = \frac{N_{\text{ion}} e^4}{[\epsilon_0 \Omega (q^2 + \kappa_D^2)]^2}, \quad \kappa_D^2 = \frac{\beta n e^2}{\epsilon_0}, \quad (6.28)$$

с учетом соотношения (6.27) мы получаем

$$\begin{aligned} \text{Re } \sigma^{\text{KG}}(0) &= \frac{\pi e^2 \hbar \beta}{3m^2} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} f(E_k) \times \\ &\times \left(\frac{k^2}{\epsilon} + \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \frac{n_{\text{ion}} Z^2 e^4}{[\epsilon_0 (q^2 + \kappa_D^2)]^2} \frac{q^2 \epsilon}{\epsilon^2 + (E_k - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^2} + \dots \right) = \\ &= \frac{\pi e^2 \hbar \beta}{3m^2} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} f(E_k) k^2 \tau^{\text{KG}}(k) + \dots, \end{aligned} \quad (6.29)$$

где (см. работу [31])

$$\tau^{\text{KG}}(k) = \frac{1}{\epsilon} + \frac{1}{\epsilon^2} \frac{1}{k^3} \frac{n_{\text{ion}} e^4 m \pi}{\epsilon_0^2 \hbar^2} \int_0^{2k} \frac{dq}{(2\pi)^2} \frac{q^3}{(q^2 + \kappa_D^2)^2} + \mathcal{O}\left(\frac{\epsilon^8}{\epsilon^3}\right).$$

Нужно суммировать ведущие расходящиеся члены $\propto (1/\epsilon)(e^4/\epsilon)^n$. Приведем здесь лишь первые вклады:

$$\frac{1}{\epsilon} + \frac{1}{\epsilon^2} A + \dots = \frac{1}{\epsilon} \left(1 + \frac{1}{\epsilon} A + \dots \right) = \frac{1}{\epsilon} \frac{1}{1 - A/\epsilon + \dots}. \quad (6.30)$$

Теперь можно переходить к пределу $\epsilon \rightarrow 0$, в результате получаем $-1/A$.

Для сравнения с работой [14] заметим, что с использованием золотого правила Ферми для вероятностей перехода, взяв структурный фактор $S(q) \approx 1$, так что $|V_{\text{ei}}(q)|^2 \approx V_q^2$, можно вычислить зависящее от энергии время релаксации:

$$\frac{1}{\tau_k} = -\frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} V^2(q) \delta(E_k - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{q}}{\mathbf{E} \cdot \mathbf{k}}. \quad (6.31)$$

Интеграл по $\mathbf{q}$ в этом выражении можно взять, используя сферические координаты, где вектор $\mathbf{k}$ направлен вдоль оси z , вектор $\mathbf{E}$ лежит в плоскости (x, z) . Он сходится только в случае экранированного кулоновского потенциала. Используя статически экранированный потенциал Дебая $V_q = e^2 / \{\varepsilon_0 \Omega(q^2 + \kappa_D^2)\}$, находим зависящую от энергии (от волнового числа k) частоту столкновений:

$$\nu_k = \tau_k^{-1} = n \frac{e^4}{4\pi\varepsilon_0^2} \frac{m}{\hbar^3 k^3} \left(\ln \sqrt{1+b} - \frac{1}{2} \frac{b}{1+b} \right), \quad b = \frac{4k^2}{\kappa_D^2}. \quad (6.32)$$

Статическая электропроводность лоренцевской плазмы определяется как

$$\sigma_{dc}^L = \frac{e^2 \hbar^2}{m^2} \beta \frac{1}{\Omega_0} \sum_k k_E^2 \tau_k f(E_k) [1 - f(E_k)] = \varepsilon_0 \omega_{pl}^2 \tau^L = \frac{e^2 n_e}{m \nu^L}. \quad (6.33)$$

Здесь мы ввели среднее время релаксации τ^L и статическую частоту столкновений $\nu^L = 1/\tau^L$. Этот подход также можно применить к псевдопотенциалу, описывающему электрон-ионное взаимодействие, и к ионному структурному фактору, описывающему конфигурацию ионов. Точное решение для электропроводности постоянного тока в модели лоренцевской плазмы можно найти, используя приближение времени релаксации. Это соответствует результату статьи [10], где рассматривается электропроводность полупроводника для экранированного электрон-дырочного взаимодействия. До сих пор неясно, включено ли электрон-электронное взаимодействие в гамильтониан Кона–Шэма или нужно принимать во внимание дополнительные столкновения электронов. Гамильтониан Кона–Шэма содержит электрон-электронное взаимодействие только в качестве среднего поля.

Прийти к методу Кубо–Гринвуда можно также, если использовать кластерное разложение поляризационной функции [30]. Соотношение

$$\sigma(\mathbf{q}, \omega) = \frac{i\omega}{q^2} \Pi(\mathbf{q}, \omega) \quad (6.34)$$

позволяет получить $\Pi(\mathbf{q}, \omega)$ для полного решения в том случае, когда электроны взаимодействуют со всей ионной системой, а не с одним ионом. Соответствующие одноэлектронные состояния составляют основу вычисления Π .

Мы убедились, что некоторый конечный источник ϵ необходим для получения сходящейся статической электропроводности. Даже если не применять теорию возмущений, источник в уравнении Лиувилля–фон Неймана требуется для того, чтобы значение $\sigma(\omega)$ было конечным при $\omega \rightarrow 0$. В основном рассматривается один электрон, движущийся в потенциале среднего поля, созданного ионами, которые, как и другие электроны, находятся в фиксированных положениях. При этом корреляциями при отдельных столкновениях электронов пренебрегают. Неясно, может ли точное решение одноэлектронной задачи описать диссипативное поведение без дополнительных предположений. Эта задача возникает при любом численном моделировании динамики многих частиц.

7. ДАЛЬНЕЙШИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

Проблема предела $\epsilon \rightarrow 0$. В рамках теории многих частиц можно получить усовершенствованные выражения для интеграла столкновения, определяющего сопротивление, если учесть сильные столкновения, динамическое экранирование, вырождение и влияние структурного фактора. Это, возможно, позволит вычислить

коэффициенты σ_{dc}^{-1} вириального разложения, заданные в (5.11) (см. работу [10]). Для различных приложений уже разработан квантово-статистический подход к нахождению равновесных корреляционных функций.

Неясно, даст ли строгий расчет корреляционных функций нетривиальные результаты для электропроводности. Например, можно привести аргументы в пользу того, что точное вычисление корреляционной функции сила–сила приводит к стремящемуся к нулю результату.

Используя соотношения (3.15) между корреляционными функциями, запишем сопротивление [32] в виде

$$\begin{aligned} R &= \frac{m^2 \Omega}{e^2 \beta \langle P|P \rangle} \frac{\langle \dot{P}; P \rangle_{i\epsilon}}{\langle P; P \rangle_{i\epsilon}} = \\ &= \frac{m^2 \Omega}{e^2 \beta \langle P|P \rangle} \frac{1}{\langle P|P \rangle} \left\langle \left(\dot{P} - \frac{\langle \dot{P}; P \rangle_{i\epsilon}}{\langle P; P \rangle_{i\epsilon}} P \right); \left(\dot{P} - \frac{\langle \dot{P}; P \rangle_{i\epsilon}}{\langle P; P \rangle_{i\epsilon}} P \right) \right\rangle_{i\epsilon}. \end{aligned} \quad (7.1)$$

Для доказательства этого равенства используется уравнение (3.15). Оно содержит случайные силы

$$F_{\text{st}} = \dot{P} - \frac{\langle \dot{P}; P \rangle_{i\epsilon}}{\langle P; P \rangle_{i\epsilon}} P \quad (7.2)$$

по аналогии с соответствующим членом в уравнении Ланжевена. Эквивалентность между сопротивлением R как обратным коэффициентом переноса (т. е. как величиной, выражающей диссипацию энергии в системе) и корреляционными функциями, которые дают информацию о флуктуациях случайных сил в состоянии равновесия, называется *второй флуктуационно-диссипационной теоремой*.

Подход функции памяти. Тесно связанным с вычислением обратной проводимости $R = 1/\sigma$ при помощи автокорреляционной функции силы является подход Мори, основанный на использовании функции памяти [33]. Запишем формулу Кубо (5.2) для электропроводности в зависимости от частоты:

$$\sigma^{\text{Kubo}}(\omega) = \frac{e^2 \beta}{m^2 \Omega} \langle P; P \rangle_{\omega+i\epsilon}^{\text{irred}} \quad (7.3)$$

(заметим, что необходимо брать неприводимую часть, потому что электропроводность определяется относительно внутреннего электрического поля $\mathbf{E}^{\text{int}} = \mathbf{E}^{\text{ext}}/\varepsilon$ с диэлектрической функцией $\varepsilon(\omega)$, но в настоящей статье далее это не будет применяться). Преобразуем ее как

$$\sigma^{\text{Kubo}}(\omega) = i \frac{n e^2}{m} \frac{1}{\omega + M(\omega)}. \quad (7.4)$$

Функция памяти $M(\omega)$ задана через “собственную” часть корреляционной функции сила–сила:

$$M(\omega) = i \langle \dot{P}; \dot{P} \rangle_{\omega+i\epsilon}^{\text{proper}} \frac{\beta}{mN} = M'(\omega) + iM''(\omega), \quad (7.5)$$

где $M'(\omega) = -M'(-\omega) = \text{Re } M(\omega)$ и $M''(\omega) = -M''(-\omega) = \text{Im } M(\omega)$ (подробное обсуждение приведено в работе [34]). Определение функции памяти как “собственной” части корреляционной функции сила–сила соответствует введению проекции супероператора Лиувилля в подходе Мори [33]. По сравнению с уравнением (7.1)

проекцию оператора временной эволюции найти сложно, если рассматриваются более высокие порядки теории возмущений. Из (7.4) и (7.5) получается динамическая электропроводность

$$\sigma^{\text{Kubo}}(\omega) = \frac{ne^2}{m} \frac{1}{M''(\omega) - i(M'(\omega) + \omega)}. \quad (7.6)$$

При $\omega = 0$ имеем удельное сопротивление $R = M''(0)m/ne^2$. По сравнению с подходом ТЛО из раздела 5, где для оптической электропроводности было получено выражение (см. формулу (5.5))

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2}{m} \frac{1 + \frac{\beta}{mN} \langle \dot{P}; P \rangle_{\omega+i\epsilon}}{\frac{\beta}{mN} \langle \dot{P}; \dot{P} \rangle_{\omega+i\epsilon} - \omega \frac{\beta}{mN} \langle \dot{P}; P \rangle_{\omega+i\epsilon} - i\omega}, \quad (7.7)$$

в уравнениях (7.4), (7.6) корреляционные функции $\langle \dot{P}; P \rangle_{\omega+i\epsilon}$ не возникают вследствие применения техники проекционного оператора. Подход функции памяти применялся для вычисления оптической электропроводности и электропроводности постоянного тока различных систем (см. работу [34] и ссылки в ней).

Производство теплоты и энтропии. Электропроводность описывает неравновесный процесс. На макроскопическом уровне механическая энергия, представленная электрическим полем, преобразуется в тепло. На микроскопическом уровне упорядоченное движение электронов, вызванное внешним полем, превращается в неупорядоченное из-за столкновений электронов с ионами. В результате электрический ток, являющийся коллективным движением электронов, ослабляется из-за столкновений, что компенсируется действием внешнего поля. Конечно, необходимо рассматривать весь ансамбль для получения среднего затухания тока. В ТЛО эта задача решается путем рассмотрения флуктуаций системы в состоянии термодинамического равновесия, которые определяются током, и корреляционной функции ток–ток, использующейся для вычисления скорости затухания небольших флуктуаций в равновесной системе. Предположение о линейности делается для того, чтобы скорость затухания не зависела от амплитуды флуктуаций. Эта простая картина подтверждается численным моделированием классической МД, когда при произвольном начальном состоянии по истечении некоторого времени релаксации (даже если мы стартуем с однородной плотности, должны возникнуть парные корреляции) корреляционная функция ток–ток получается из классической траектории в $6N$ -мерном фазовом пространстве (пространстве Γ). Переход от классической к квантовой механике осуществляется в рамках ТЛО на основе метода НСО Зубарева, как показано в настоящей работе.

Несмотря на то что при сравнении вычисленных электропроводностей с их измеренными значениями для твердых тел, жидкостей и плазм были получены прекрасные результаты, остаются некоторые открытые вопросы, требующие более глубокого понимания флуктуационно-диссипационной теоремы. Перечислим некоторые из них.

1. Тот факт, что линейность работает в электрическом поле, является чудом, потому что траектории возмущаются слабо лишь в очень слабых полях, а любое реальное поле приводит к существенному изменению траектории (хаотические системы). Тем не менее в теории необратимых процессов линейность предполагается и для реалистичных полей, и таким образом вводятся коэффициенты переноса,

в том числе электропроводность. Возможно, что функция распределения, представляющая весь ансамбль, линейно меняется со (слабым) полем¹⁾, но тогда возникает вопрос, в каких полях возникает нелинейность.

2. Неравновесность связана с необратимостью, в какой-то момент времени что-то происходит (например, разбивается стекло), и это невозможно представить в обратной перемотке. В частности, в ТЛО представляет интерес стационарный случай, который однороден во времени. Также квазиоднородны во времени периодические поля и соответствующие отклики, зависящие от частот. В силу линейности событие, происходящее в определенный момент времени (например, выключение электрического поля), можно разложить с помощью преобразования Фурье, и отклик также получается как суперпозиция соответствующих компонент. Момент времени, когда происходит событие, не имеет значения (он спрятан в фазах фурье-компонент). Различие между прошлым и будущим не наследуется в процессе эволюции системы.

3. Серьезной проблемой является то, что необратимость связана с производством энтропии. Это означает, что в случае электропроводности вырабатывается тепло. Можно возразить, что данный эффект для электрического поля E имеет второй порядок и поэтому в рамках ТЛО не является существенным²⁾. Однако эту проблему необходимо рассматривать. Нагревание также имеет место при моделировании МД, когда внешнее поле действует на систему заряженных частиц. В принципе мы должны рассматривать открытую систему, взаимодействующую с термостатом, который поглощает вырабатываемое тепло. В методе НСО Зубарева, который рассмотрен в настоящей работе, это отвечает правой части расширенного уравнения фон Неймана, содержащей источник. Мы налагаем стационарные условия, так что ρ_{rel} и, в частности, T не зависят явно от времени. Тогда источник определяет дополнительный процесс, описывающий взаимодействие с резервуаром частиц без уточнения микроскопических процессов. Параметр ϵ в этом случае имеет смысл времени релаксации³⁾ и больше не является произвольно малым, а имеет порядок E^2 .

4. С систематической микроскопической точки зрения можно ввести в гамильтониан системы процесс, который описывает ее охлаждение вследствие взаимодействия с термостатом, это известно из основных квантовых уравнений для открытых систем. Фононы, связанные с движением ионов, могут поглощаться тепловым резервуаром, но можно вычислить электропроводность также для (бесконечно) тяжелых ионов таких, что рассеяние электронов, ускоренных полем, является упругим. Может помочь рассмотрение столкновений электронов с термостатом, но интересным процессом, приводящим к уменьшению энергии, является излучение. Электроны, ускоряющиеся в результате столкновений, производят тормозное излучение. Это тепло переносит энергию, полученную от электронов, движущихся во внешнем поле, во внешнюю среду.

5. Действительно ли можно решить задачу таким способом, или задача просто переносится на другой объект, а именно на тепловой резервуар? Имеет ли источник важное значение³⁾? Заметим, что существуют примеры, где ϵ считается конеч-

¹⁾ Я помню обсуждение этой гипотезы с Д. Н. Зубаревым в 1969 г.

²⁾ Примерно в 1975 г. мы говорили об этом с Г. Войтой, обсуждая применение НСО Зубарева.

³⁾ Эта интерпретация всегда категорически отвергалась Д. Н. Зубаревым в наших дискуссиях в 1969 г. Он рассматривал ϵ как чисто математический объект, обеспечивающий существование нужного предела и выбор запаздывающего решения.

ным для имитации релаксационного процесса, например, с целью вывести результат Мермина для диэлектрической функции [35], чтобы получить закон сохранения числа частиц, или для прыжковой проводимости, чтобы получить поток заряженных частиц через границу системы [17] (см. также [36]). Но любое моделирование реального дополнительного релаксационного процесса, не содержащегося в H_S , должно рассматриваться как приближение, которое нужно улучшать при помощи более фундаментального описания.

Открытые системы: взаимодействие с полем излучения. Вычисление электропроводности лоренцевской плазмы полно тайн, потому что гамильтониан (4.7) билинеен и может быть диагонализирован (в отличие от реальных столкновений между заряженными частицами). Мы имеем проблему рассеяния, и использование точных собственных состояний не объясняет необратимость и производство энтропии. Чтобы объяснить, как можно получить коэффициент переноса, описывающий необратимое поведение, необходим другой механизм.

Общий подход к теории рассеяния был предложен Гелл-Манном и Голдбергером [37] (см. также [3]) для включения граничного условия в уравнение Шредингера. Уравнение движения в потенциале $V(\mathbf{r})$ имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi_\epsilon(\mathbf{r}, t) + \frac{i}{\hbar}H\psi_\epsilon(\mathbf{r}, t) = -\epsilon[\psi_\epsilon(\mathbf{r}, t) - \psi_{\text{rel}}^{\hat{t}}(\mathbf{r}, t)]. \quad (7.8)$$

При $H = H_0 + V$ релевантным состоянием является собственное состояние $|\mathbf{p}\rangle$ оператора H_0 , изменяющее свое значение в момент рассеяния $\hat{t}$, когда образуется асимптотическое состояние $|\mathbf{p}'\rangle$. Как известно из подхода Ланжевена, можно рассмотреть $\psi_\epsilon(\mathbf{r}, t) = \varrho^{1/2}e^{iS/\hbar}$ как случайный процесс [11], [21] со случайным потенциалом $V(\mathbf{r}, t)$. При усреднении возникает уравнение (7.8). Релаксационный член связан с флуктуациями потенциала $V(\mathbf{r}, t)$. Усредненная гамильтонова динамика реализуется при условиях самосогласования для $\psi_{\text{rel}}^{\hat{t}}(\mathbf{r}, t)$ (см. раздел 2). Действие $S(\mathbf{r}, t)$ получается из уравнения эволюции

$$\frac{\partial}{\partial t}S(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + V(\mathbf{r}, t) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\varrho^{1/2}} \Delta \varrho^{1/2} = -\epsilon[S(\mathbf{r}, t) - S_{\text{rel}}^{\hat{t}}(\mathbf{r}, t)], \quad (7.9)$$

где $S_{\text{rel}}^{\hat{t}}(\mathbf{r}, t)$ – среднее действие в системе собственных состояний $\psi_{\text{rel}}^{\hat{t}}(\mathbf{r}, t)$, образовавшихся в момент времени $\hat{t}$. В контексте расширенного уравнения фон Неймана Зубаревым также обсуждалось, что источник можно вести и для экспоненты, т. е. для оператора $\ln \rho(t)$. Обобщая подход Гелл-Манна и Голдбергера введения граничных условий, можно сделать это и для действия. Из уравнения Ланжевена следует, что релаксационный член соотносится со случайным процессом. Распределение вероятности $\varrho(\mathbf{r}, t)$ получается из уравнения движения с усредненным действием $S(\mathbf{r}, t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\varrho(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{m}\nabla \cdot (\varrho\nabla S) = 0. \quad (7.10)$$

Особый интерес представляет электропроводность в стационарном случае, однородном во времени. Система остается вблизи термодинамического равновесия, пока электрическое поле слабое, так что вырабатываемое тепло может отводиться. Для описания неравновесного состояния системы заряженных частиц (электронов

и ионов) со стационарным током (не суперпроводящим) необходимо рассмотреть открытую систему. Совершается механическая работа, что описывается электрическим полем в гамильтониане, а тепло отводится. Если проводник находится в вакууме, отвод тепла происходит через излучение. Тормозное излучение вырабатывается в процессе столкновений заряженных частиц. Эмиссию фотонов также можно рассматривать как средство измерения положения заряженной частицы в процессе столкновений. Излученная мощность равна

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{2e^2}{3c^3} \left(\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} \right)^2 + e \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t). \quad (7.11)$$

Испускание и поглощение излучения, как это описано основным квантовым уравнением, является одним из возможных решений проблемы экспорта энтропии. Такое основное уравнение связано со случайным процессом, описывающим временную эволюцию системы (более подробное обсуждение см. в работах [11], [21]).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Линеаризация НСО

Все слагаемые в статистическом операторе должны рассчитываться так, чтобы общее выражение имело порядок $\mathcal{O}(\hbar)$. Для операторов (1.18), (1.19) находим после интегрирования по частям

$$\rho_\epsilon(t) = \rho_{\text{rel}}(t) - \int_{-\infty}^t dt_1 e^{\epsilon(t_1-t)} U(t, t_1) \left\{ \frac{i}{\hbar} [(H_S + H_F^{t_1}), \rho_{\text{rel}}(t_1)] + \frac{\partial}{\partial t_1} \rho_{\text{rel}}(t_1) \right\} U^\dagger(t, t_1). \quad (\text{A.1})$$

Так как H_S коммутирует с ρ_{eq} (состояние равновесия), выражение в фигурных скобках имеет порядок $\mathcal{O}(\hbar)$. В частности, для H_S имеем следующую производную по времени в представлении Гейзенберга:

$$\frac{i}{\hbar} \left[H_S, \beta \int_0^1 d\lambda \sum_n F_n(t_1) B_n(i\lambda\beta\hbar) \rho_{\text{eq}} \right] = \beta \int_0^1 d\lambda \sum_n F_n(t_1) \dot{B}_n(i\lambda\beta\hbar) \rho_{\text{eq}}. \quad (\text{A.2})$$

Для $H_F^{t_1}$ используем тождество Кубо

$$[B, e^A] = \int_0^1 d\lambda e^{\lambda A} [B, A] e^{(1-\lambda)A}, \quad (\text{A.3})$$

отсюда

$$\frac{i}{\hbar} [H_F^{t_1}, \rho_{\text{eq}}] = -\beta e^{-i\omega t_1} \int_0^1 d\lambda \sum_j h_j \dot{A}_j(i\lambda\beta\hbar) \rho_{\text{eq}}. \quad (\text{A.4})$$

Последнее слагаемое в фигурных скобках можно переписать как

$$\frac{\partial}{\partial t_1} \rho_{\text{rel}} = \beta \int_0^1 d\lambda \sum_n \dot{F}_n(t_1) B_n(i\lambda\beta\hbar) \rho_{\text{eq}}. \quad (\text{A.5})$$

Поскольку мы ограничиваемся порядком $\mathcal{O}(\hbar)$, для оператора временной эволюции получаем $U(t, t_1) \simeq e^{-iH_S(t-t_1)/\hbar}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Вычисление функции поляризации

Используя квазичастичное приближение, получаем, что спектральная функция имеет лоренцевский вид и можно взять интегралы (Re Σ опущена):

$$\begin{aligned} \sum_{z_\nu, z'_\nu} \Pi^{GG}(\mathbf{p}, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda, \mathbf{p}', iz'_\nu) &= \sum_{z_\nu, z'_\nu} G(\mathbf{p}, iz_\nu) G(\mathbf{p} + \mathbf{Q}, iz_\nu + iZ_\lambda) \delta_{z_\nu, z'_\nu} \delta_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} = \\ &= \sum_{z_\nu} \int \frac{d\omega_1}{2\pi} \int \frac{d\omega_2}{2\pi} \frac{\hbar}{2\tau_p} \frac{\hbar}{2\tau_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}}} \frac{1}{(\omega_1 - E_p)^2 + 1/\tau_p^2} \frac{1}{(\omega_2 - E_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}})^2 + 1/\tau_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}}^2} \times \\ &\quad \times \frac{1}{iz_\nu - \omega_1} \frac{1}{iz_\nu - iZ_\lambda - \omega_2} \delta_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} = \\ &= \sum_{z_\nu} \frac{\pi^2 \hbar^2 / 4}{(E_p - iz_\nu + i/\tau_p)(E_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}} + iZ_\lambda - iz_\nu + i/\tau_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}})} \delta_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Суммируем по z_ν и, вновь интегрируя с лоренцевскими функциями, имеем

$$\sum_{z_\nu, z'_\nu} \Pi^{GG}(\mathbf{p}, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda, \mathbf{p}', iz'_\nu) = \frac{1}{4 - iZ_\lambda + E_p - E_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}} + i/\tau_p + i/\tau_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}}} \frac{f(E_p) - f(E_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}})}{4 - iZ_\lambda + E_p - E_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}} + i/\tau_p + i/\tau_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}}}. \quad (\text{B.2})$$

Спектральная плотность получается аналитическим продолжением $iZ_\lambda \rightarrow \omega + i\epsilon$.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Вычисление вклада вершины

При рассмотрении электрон-ионных столкновений в борновском приближении однопетлевой вклад в эффективное взаимодействие Γ имеет вид

$$\Gamma(\mathbf{p}, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda, \mathbf{p}_1, iz_1) = V^2(|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|) \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{p}_1}^{\text{ion}}) - f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^{\text{ion}})}{iz_\nu - iz_1 + E_{\mathbf{k}+\mathbf{p}_1}^{\text{ion}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^{\text{ion}}}. \quad (\text{B.1})$$

В дальнейшем суммирование по z_1 проводится с полюсом в $\Gamma(\mathbf{p}, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda, \mathbf{p}_1, iz_1)$, поскольку мы имеем распределение Бозе без химических потенциалов:

$$f(iz_\nu + E_{\mathbf{k}+\mathbf{p}_1}^{\text{ion}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^{\text{ion}}) = n_B(E_{\mathbf{k}+\mathbf{p}_1}^{\text{ion}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^{\text{ion}}). \quad (\text{B.2})$$

Прочие полюсы вносят в плотность вклады более высокого порядка. Можно записать равенство

$$[f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{p}_1}^{\text{ion}}) - f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^{\text{ion}})] n_B(E_{\mathbf{k}+\mathbf{p}_1}^{\text{ion}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^{\text{ion}}) = f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{p}_1}^{\text{ion}}) [1 - f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^{\text{ion}})]. \quad (\text{B.3})$$

В остальном выражении в (B.1) нужно заменить iz_1 на $iz_\nu + E_{\mathbf{k}+\mathbf{p}_1}^{\text{ion}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^{\text{ion}}$. В адиабатическом пределе, где ионы имеют большую массу, разность $E_{\mathbf{k}+\mathbf{p}_1}^{\text{ion}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{p}}^{\text{ion}}$ становится очень малой и ей можно пренебречь. Это соответствует упругим столкновениям электронов с ионами. Суммируем по $\mathbf{k}$, что дает число ионов $N_{\text{ion}} = n_{\text{ion}} \Omega$.

Теперь для поляризационной функции (6.19) мы используем индекс BSE (уравнение Бете–Солпитера), чтобы подчеркнуть специальную форму вершины Γ . Имеем

$$\begin{aligned} \Pi^{\text{BSE}}(\mathbf{p}, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda, \mathbf{p}', iz'_\nu) &= \\ &= \Pi^0(\mathbf{p}, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda) \left\{ \delta_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} \delta_{z_\nu, z'_\nu} + \sum_{\mathbf{p}_1} V^2(|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|) n_{\text{ion}} \Pi^{\text{BSE}}(\mathbf{p}_1, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda, \mathbf{p}', iz'_\nu) \right\}, \end{aligned}$$

где

$$\Pi^0(\mathbf{p}, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda) = \int \frac{d\omega_1}{2\pi} \int \frac{d\omega_2}{2\pi} A(\mathbf{p}, \omega_1) A(\mathbf{p} - \mathbf{Q}, \omega_2) \frac{1}{iz_\nu - \omega_1} \frac{1}{iz_\nu - iZ_\lambda - \omega_2}.$$

Интегральное уравнение по z_1 решается вследствие упругого рассеяния на ионах. Далее необходимо решить интегральное уравнение по $\mathbf{p}_1$, а также найти корреляционную функцию ток–ток.

Нас прежде всего интересует корреляционная функция ток–ток, которая представляет собой среднее по $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$. Введем новую функцию (вершинную функцию)

$$\mathbf{F}(\mathbf{p}, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda) = \sum_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}', z'_\nu} \mathbf{p}' V^2(|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|) n_{\text{ion}} \Pi^{\text{BSE}}(\mathbf{p}_1, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda, \mathbf{p}', iz'_\nu). \quad (\text{B.4})$$

При $\mathbf{Q} \rightarrow 0$ в изотропной системе единственное выделенное направление задается вектором $\mathbf{p}$ так, что

$$\mathbf{F}(\mathbf{p}, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda) = \mathbf{p} \tilde{F}(|\mathbf{p}|, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda). \quad (\text{B.5})$$

Используем это выражение для решения интегрального уравнения относительно вершинной функции:

$$\begin{aligned} \mathbf{p} \tilde{F}(|\mathbf{p}|, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda) &= \sum_{\mathbf{p}_1} V^2(|\mathbf{p} - \mathbf{p}_1|) n_{\text{ion}} \times \\ &\times \int \frac{d\omega_1}{2\pi} \int \frac{d\omega_2}{2\pi} A(\mathbf{p}_1, \omega_1) A(\mathbf{p}_1 - \mathbf{Q}, \omega_2) \frac{\mathbf{p}_1 [1 + \tilde{F}(|\mathbf{p}|, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda)]}{(iz_\nu - \omega_1)(iz_\nu - iZ_\lambda - \omega_2)}. \end{aligned}$$

Предположим, что $\tilde{F}(|\mathbf{p}|, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda)$ гладко зависит от $|\mathbf{p}|$. В силу закона сохранения энергии модуль импульса не меняется при рассеянии. Решение имеет вид

$$\tilde{F}(|\mathbf{p}|, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda) = -1 + \frac{1}{1 - p^{-2} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{p} + \mathbf{q}) V^2(q) n_{\text{ion}} \Pi^0(\mathbf{p} + \mathbf{q}, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda)}. \quad (\text{B.6})$$

Для расчета электропроводности постоянного тока (6.6) запишем следующее равенство (здесь $Z_\lambda \rightarrow \omega' + i\epsilon$):

$$\begin{aligned} \sigma^{\text{Kubo}}(\omega) &= \lim_{Q \rightarrow 0} \frac{e^2 \beta}{3m^2 \Omega} \frac{\hbar}{\beta} \int \frac{d\omega'}{i\pi} \frac{1}{z - \omega'} \frac{1}{\omega'} \times \\ &\times \sum_{\mathbf{p}} p^2 \text{Im} \left\{ -\frac{1}{\beta} \sum_{z_\nu} \Pi^0(\mathbf{p}, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda) [1 + \tilde{F}(|\mathbf{p}|, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda)] \right\}. \quad (\text{B.7}) \end{aligned}$$

Суммирование по z_ν можно провести итерационно. Здесь мы используем приближение, что полюсы функции $\Pi^0(\mathbf{p}, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda)$ значимы. Это имеет место при $iz_\nu \rightarrow z = E_{\mathbf{p}}$, $iZ_\lambda \rightarrow Z = E_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{p}}$, если использовать квазичастичное приближение. Тогда

$$\begin{aligned} \Pi^0(\mathbf{p}, E_{\mathbf{p}}, \mathbf{Q}, E_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{p}}) &= \\ &= \int \frac{d\omega_1}{2\pi} \int \frac{d\omega_2}{2\pi} \frac{1}{E_{\mathbf{p}} - \omega_1} \frac{1}{E_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}} - \omega_2} \times \\ &\times \frac{\hbar/\tau_p}{(\omega_1 - E_{\mathbf{p}+\mathbf{q}})^2 + (\hbar/2\tau_p)^2} \frac{\hbar/\tau_p}{(\omega_2 - E_{\mathbf{p}+\mathbf{Q}+\mathbf{q}})^2 + (\hbar/2\tau_p)^2}. \quad (\text{B.8}) \end{aligned}$$

Пропагаторы $1/(E - \omega)$ в главном значении исчезают, а из мнимых частей возникают δ -функции, позволяющие взять интеграл. В рамках теории возмущений можно заменить одну из спектральных функций спектральной функцией квазичастицы. Это приводит к выражению

$$\Pi^0(\mathbf{p}, E_{\mathbf{p}}, \mathbf{Q}, E_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{p}}) = \pi \delta(E_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{p}}) \frac{4\tau_p}{\hbar}. \quad (\text{B.9})$$

Подстановка в (B.6) дает

$$\begin{aligned} \tilde{F}(|\mathbf{p}|, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda) = \\ = -1 + \left(1 - \sum_{\mathbf{q}} V^2(q) n_{\text{ion}} \pi \delta(E_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - E_p) \frac{4\tau_p}{\hbar} + \sum_{\mathbf{q}} \frac{q^2}{2p^2} V^2(q) n_{\text{ion}} \pi \delta(E_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{p}}) \frac{4\tau_p}{\hbar} \right)^{-1}. \end{aligned}$$

Учитывая равенство (6.15) и соотношения

$$\sum_{\mathbf{q}} V^2(q) n_{\text{ion}} 2\pi \delta(E_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{p}}) = \frac{\hbar}{\tau_p}, \quad (\text{B.10})$$

$$\sum_{\mathbf{q}} \frac{q^2}{2p^2} V^2(q) n_{\text{ion}} \pi \delta(E_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{p}}) = \frac{\hbar}{\tau_p^{\text{transp}}}, \quad (\text{B.11})$$

получаем

$$\tilde{F}(|\mathbf{p}|, iz_\nu, \mathbf{Q}, iZ_\lambda) = -1 + \frac{\tau_p^{\text{transp}}}{\tau_p}. \quad (\text{B.12})$$

После подстановки этого выражения в (B.7) приходим к формуле (6.20).

Благодарности. Автор выражает благодарности В.Г. Морозову и Н.М. Плакиде за ценные замечания и обсуждения.

Список литературы

- [1] Л. Больцман, *Лекции по теории газов*, Рипол Классик, М., 2013.
- [2] Н.Н. Боголюбов, *Проблемы динамической теории в статистической физике*, Гостехтеориздат, М., Л., 1946.
- [3] Д.Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика*, Наука, М., 1971; “Статистический оператор для неравновесных систем”, *Докл. АН СССР*, **140**:1 (1961), 92–95.
- [4] D. Zubarev, V. Morozov, G. Röpke, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes*, v. 1: *Basic Concepts, Kinetic Theory*, Akademie-Verlag, Berlin, 1996.
- [5] D. Zubarev, V. Morozov, G. Röpke, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes*, v. 2: *Relaxation and Hydrodynamic Processes*, Akademie-Verlag, Berlin, 1997.
- [6] Д.Н. Зубарев, “Двухвременные функции Грина в статистической физике”, *УФН*, **71**:1 (1960), 71–116.
- [7] Р. Луцци, А.Р. Васкончеллос, Х.Г. Рамос, К.Г. Родригез, “Статистическая термодинамика необратимых процессов в рамках метода неравновесного статистического оператора Зубарева”, *ТМФ*, **194**:1 (2018), 7–36.
- [8] А.Л. Куземский, “Метод неравновесного статистического оператора и обобщенные кинетические уравнения”, *ТМФ*, **194**:1 (2018), 39–70.
- [9] V.V. Ryazanov, “Lifetime distributions in the methods of non-equilibrium statistical operator and superstatistics”, *Eur. Phys. J. B*, **72**:4 (2009), 629–639.

- [10] G. Röpke, “Quantum-statistical approach to the electrical conductivity of dense, high-temperature plasmas”, *Phys. Rev. A*, **38**:6 (1988), 3001–3016.
- [11] Г. Рёнке, *Неравновесная статистическая механика*, Мир, М., 1990.
- [12] R. Redmer, “Physical properties of dense, low-temperature plasmas”, *Phys. Rep.*, **282**:2–3 (1997), 35–157.
- [13] H. Reinholz, “Dielectric and optical properties of dense plasmas”, *Ann. Phys. (Paris)*, **30**:4–5 (2005), 1–187.
- [14] H. Reinholz, G. Röpke, “Dielectric function beyond the random-phase approximation: kinetic theory versus linear response theory”, *Phys. Rev. E*, **85**:3 (2012), 036401.
- [15] К. Гокке, Г. Рёнке, “Основное кинетическое уравнение для приведенного статистического оператора атома в плазме”, *ТМФ*, **154**:1 (2008), 31–62.
- [16] C. Lin, C. Gocke, G. Röpke, H. Reinholz, “Transition rates for a Rydberg atom surrounded by a plasma”, *Phys. Rev. A*, **93**:4 (2016), 042711, 17 pp.
- [17] V. Christoph, G. Röpke, “Theory of inverse linear response coefficients”, *Phys. Stat. Sol. (B)*, **131**:1 (1985), 11–42.
- [18] H. Reinholz, R. Redmer, G. Röpke, A. Wierling, “Long-wavelength limit of the dynamical local-field factor and dynamical conductivity of a two-component plasma”, *Phys. Rev. E*, **62**:4 (2000), 5648–5666.
- [19] G. Röpke, “Dielectric function and electrical dc conductivity of nonideal plasmas”, *Phys. Rev. E*, **57**:4 (1998), 4673–4683.
- [20] R. Kubo, “Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems”, *J. Phys. Soc. Japan*, **12**:6 (1957), 570–586; “The fluctuation-dissipation theorem”, *Rep. Prog. Phys.*, **29**:1 (1966), 255–284.
- [21] G. Röpke, *Nonequilibrium Statistical Physics*, Wiley, Weinheim, 2013.
- [22] Г. Рёнке, “Электропроводность системы локализованных и делокализованных электронов”, *ТМФ*, **46**:2 (1981), 279–288.
- [23] J. R. Adams, N. S. Shilkin, V. E. Fortov, V. K. Gryaznov, V. B. Mintsev, R. Redmer, H. Reinholz, G. Röpke, “Coulomb contribution to the direct current electrical conductivity of dense partially ionized plasmas”, *Phys. Plasmas*, **14**:6 (2007), 062303.
- [24] V. D. Morozov, G. Röpke, “The ‘mixed’ Green’s function approach to quantum kinetics with initial correlations”, *Ann. Phys. (N. Y.)*, **278**:2 (1999), 127–177.
- [25] Д. Н. Зубарев, В. Г. Морозов, И. П. Омелян, М. В. Токарчук, “Объединение кинетического и гидродинамического подходов в теории плотных газов и жидкостей”, *ТМФ*, **96**:3 (1993), 325–350.
- [26] V. G. Morozov, G. Röpke, “Non-Markovian quantum kinetics and conservation laws”, *J. Statist. Phys.*, **102**:1–2 (2001), 285–313.
- [27] G. Röpke, R. Redmer, “Electrical conductivity of nondegenerate, fully ionized plasmas”, *Phys. Rev. A*, **39**:2 (1989), 907–910.
- [28] J. L. Spitzer, R. Härm, “Transport phenomena in a completely ionized gas”, *Phys. Rev.*, **89**:5 (1953), 977–981.
- [29] L. P. Kadanoff, G. Baym, *Quantum Statistical Mechanics. Green’s function methods in equilibrium and nonequilibrium*, W. A. Benjamin, New York, 1962.
- [30] G. Röpke, R. Der, “The influence of two-particle states (excitons) on the dielectric function of the electron-hole plasma”, *Phys. Stat. Sol. (B)*, **92**:2 (1979), 501–510.
- [31] H. Reinholz, G. Röpke, S. Rosmej, R. Redmer, “Conductivity of warm dense matter including electron-electron collisions”, *Phys. Rev. E*, **91**:4 (2015), 043105, 17 pp.
- [32] В. П. Калашников, “Линейные релаксационные уравнения в методе неравновесного статистического оператора”, *ТМФ*, **34**:3 (1978), 412–425.
- [33] H. Mori, “A continued-fraction representation of the time-correlation functions”, *Progr. Theor. Phys.*, **34**:3 (1965), 399–416.

- [34] A. A. Vladimirov, D. Ihle, N. M. Plakida, “Optical and dc conductivities of cuprates: spin fluctuation scattering in the t - J model”, *Phys. Rev. B*, **85**:22 (2012), 224536, 12 pp.
- [35] G. Röpke, A. Selchow, A. Wierling, H. Reinholz, “Lindhard dielectric function in the relaxation-time approximation and generalized linear response theory”, *Phys. Lett. A*, **260**:5 (1999), 365–369.
- [36] R. Der, G. Röpke, “Influence of infinitesimal source terms in the Liouville equation (Zubarev’s method) on macroscopic evolution equations”, *Phys. Lett. A*, **95**:7 (1983), 347–349.
- [37] M. Gell-Mann, M. L. Goldberger, “The formal theory of scattering”, *Phys. Rev.*, **91**:2 (1953), 398–408.

Поступила в редакцию 23.05.2017,
после доработки 13.07.2017