ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

Р4-5658



Д.Н. Зубарев, В.П. Калашников

# ВЫВОД НЕОБРАТИМОГО ВО ВРЕМЕНИ ОБОБЩЕННОГО ОСНОВНОГО КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

ЛАБОРАТОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

1971

P 4 - 5658

Д.Н. Зубарев, В.П. Калашников

# ВЫВОД НЕОБРАТИМОГО ВО ВРЕМЕНИ ОБОБЩЕННОГО ОСНОВНОГО КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

Направлено в журнал "Physica"

## 1. Введение

Существенный прогресс в теории неравновесных процессов за последние годы связан с разработкой Ван-Ховом [1], Свенсоном [2], Накаджимой [6], Пригожиным и Резибуа [3-5], Монтроллом [7], Цванцигом [8,9] общих методов построения основных кинетических уравнений, справедливых в любом порядке теории возмущений. Эти уравнения получены на основе близких идей, но различаются по форме. Цванциг [9] показал, что полученное им основное кинетическое уравнение эквивалентно уравнениям Накаджимы [6], Пригожина и Резибуа [3-5] и Монтролла [7]. Основное кинетическое уравнение Ван-Хова-Свенсона [1-2], как показано Резибуа [5], не идентично уравнению Пригожина-Резибуа, а следовательно, и уравнениям [6-9]. Оно хотя и является точным, но составлено для другой функции распределения.

Методы вывода основных кинетических уравнений [3-9] дают возможность получить замкнутое уравнение для некоторой выделенной части неравновесного статистического оператора, который удовлетворяет обратимому во времени уравнению Лиувилля. Без добавочных допущений эти уравнения, вообще говоря, не описывают необратимых эффектов в неравновесных системах. Эти добавочные условия можно сформулировать в виде определенных правил обхода полюсов операторов резольвенты или функций Грина. Это эквивалентно наложению граничных условий, соответствующих необратимому характеру эволюции неравновесного статистического оператора.

В настоящей работе с помощью метода, предложенного ранее авторами /10-12/, будет показано, что можно построить точное обобщенное основное кинетическое уравнение таким образом, чтобы оно автоматически учитывало граничные условия, соответствующие необратимому поведению системы. Такое уравнение оказывается необратимым во времени и приводит к возрастанию энтропии системы. В этой работе мы будем широко использовать технику проекционных операторов Цванцига-Накаджимы /6/, /8,9/.

## 2. Граничные условия для неравновесного статистического оператора и основные кинетические уравнения

Рассмотрим неравновесную систему с гамильтонианом $H$. Состояние такой системы в момент времени $t$ может быть описано статистическим оператором $\rho(t,0)$. Пусть нас интересует некоторая выделенная часть $\mathcal{P}\rho(t,0)$ этого статистического оператора, где оператор проектирования $\mathcal{P}$ не зависит от времени $t$ и может иметь смысл оператора выделения диагональной (в некотором представлении) части $\rho(t,0)$, или оператора выделения инвариантной части в смысле работы /10-12/, или оператора, переводящего $\rho(t,0)$ в некоторое крупноструктурное распределение $\mathcal{P}\rho(t,0)$ /13/. Возможны и другие определения оператора проектирования $\mathcal{P}$. При этом всегда

$$\mathcal{P}\mathcal{P} = \mathcal{P}, \quad \mathcal{P}(1-\mathcal{P}) = 0 \quad . \tag{2.1}$$

Во всех случаях операция проектирования неравновесного статистического оператора означает переход к описанию системы в терминах некоторых огрубленных переменных.

Будем искать уравнение движения для оператора $\mathcal{P}\rho(t,0)$, налагая на этот оператор следующие граничные условия:

$$e^{it_1L}\,\mathcal{P}\rho(t+t_1,0) \xrightarrow[t_1\to-\infty]{} e^{it_1L}\,\rho(t+t_1,0) \equiv \rho(t+t_1,t_1), \tag{2.2а}$$

$$e^{it_1L}\,\mathcal{P}\rho(t+t_1,0) \xrightarrow[t_1\to+\infty]{} e^{it_1L}\,\rho(t+t_1,0) \equiv \rho(t+t_1,t_1), \tag{2.2б}$$

где

$$e^{itL}A = e^{\frac{itH}{h}}A e^{-\frac{itH}{h}}, \quad iLA = \frac{1}{ih}[A,H] = \dot{A},$$

$A$ –произвольный оператор. Соотношение (2.2а) можно назвать граничным условием запаздывающего типа, а (2.2б) – граничным условием опережающего типа. Физический смысл этих условий заключается в отборе таких решений уравнения Лиувилля, которые совпадают при $t=-\infty$ (или $t=+\infty$) с некоторым огрубленным статистическим оператором $\mathcal{P}\rho(t,0)$ и получаются из него при эволюции по фазовой траектории, т.е. при действии оператора эволюции $e^{it_1L}$ и одновременном сдвиге временного аргумента на $t_1$. Эти условия определяют также изменение во времени оператора $\mathcal{P}\rho(t,0)$. Соответствующее уравнение, которое будет получено в этой статье, можно назвать необратимым обобщенным основным кинетическим уравнением.

В условии (2.2а) рассматривается эволюция из бесконечно удаленного прошлого, а в условии (2.2б) – эволюция из бесконечно удаленного будущего. Поэтому разумный физический смысл имеет лишь условие (2.2а).

Применяя теорему Абеля, замечаем, что условия (2.2а,б) эквивалентны условиям

$$\epsilon \int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\epsilon t_1} e^{it_1L} \mathcal{P}\rho(t+t_1,0) = \epsilon \int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\epsilon t_1} e^{it_1L} \rho(t+t_1,0), \qquad (2.3а)$$

$$\epsilon \int_{0}^{\infty} dt_1 e^{-\epsilon t_1} e^{it_1L} \mathcal{P}\rho(t+t_1,0) = \epsilon \int_{0}^{\infty} dt_1 e^{-\epsilon t_1} e^{it_1L} \rho(t+t_1,0), \qquad (2.3б)$$

где $\epsilon \to +0$. Проинтегрируем правые части этих соотношений по частям

$$\rho(t,0) - \int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\epsilon t_1} e^{it_1L} \left\{ \frac{\partial\rho(t+t_1,0)}{\partial t} + iL\rho(t+t_1,0) \right\} = \qquad (2.4а)$$

$$= \epsilon \int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\epsilon t_1} e^{it_1L} \mathcal{P}\rho(t+t_1,0),$$

$$\rho(t,0) + \int_{0}^{\infty} dt_1 e^{-\epsilon t_1} e^{it_1L} \left\{ \frac{\partial\rho(t+t_1,0)}{\partial t} + iL\rho(t+t_1,0) \right\} =$$

$$= \epsilon \int_{0}^{\infty} dt_1 e^{-\epsilon t_1} e^{it_1L} \mathcal{P}\rho(t+t_1,0), \qquad (2.4б)$$

$$(\epsilon \to +0).$$

Пусть $\rho(t,0)$ удовлетворяет условиям

$$\int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\epsilon t_1} e^{it_1L} \left\{ \frac{\partial\rho(t+t_1,0)}{\partial t} + iL\rho(t+t_1,0) \right\} = 0 \qquad (2.5а)$$

или

$$\int_0^{+\infty} dt_1\, e^{-\epsilon t_1} e^{it_1 L} \left\{ \frac{\partial \rho(t+t_1,0)}{\partial t} + iL\rho(t+t_1) \right\} = 0. \qquad (2.5б)$$

Тогда из (2.4а,б) получаем явные выражения для неравновесного статистического оператора

$$\rho(t,0) = \epsilon \int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\epsilon t_1} e^{it_1 L} \mathcal{P}\rho(t+t_1,0), \qquad (2.6а)$$

$$\rho(t,0) = \epsilon \int_0^{\infty} dt_1 e^{-\epsilon t_1} e^{it_1 L} \mathcal{P}\rho(t+t_1,0), \qquad (2.6б)$$

$$(\epsilon \to +0).$$

Аналогичный метод построения неравновесных статистических операторов был использован в работах /10-12/, где вместо $\mathcal{P}\rho(t+t_1,0)$ выбирался квазиравновесный статистический оператор $\rho_q(t+t_1,0)$.

Посмотрим теперь, каким уравнениям удовлетворяют операторы (2.6а,б). Вычисляя полную производную по времени от (2.6а,б), получаем

$$\frac{\partial \rho(t,0)}{\partial t} + iL\rho(t,0) =$$

$$= \epsilon \int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\epsilon t_1} \frac{d}{dt_1} e^{it_1 L} \mathcal{P}\rho(t+t_1,0) = -\epsilon(\rho(t,0) - \mathcal{P}\rho(t,0)), \qquad (2.7а)$$

$$\frac{\partial \rho(t,0)}{\partial t} + iL\rho(t,0) =$$

$$= \epsilon \int_0^{\infty} dt_1 e^{-\epsilon t_1} \frac{d}{dt_1} e^{it_1 L} \mathcal{P}\rho(t+t_1,0) = +\epsilon(\rho(t,0) - \mathcal{P}\rho(t,0)), \qquad (2.7б)$$

$$(\epsilon \to +0).$$

Подставляя (2.7а,б) в (2.5а,б), получим соответственно условия

$$\epsilon \int_{-\infty}^{0} dt_1 \, e^{\epsilon t_1} \, e^{it_1 L} \{ \rho(t+t_1,0) - \mathcal{P}\rho(t+t_1,0) \} = 0 , \tag{2.8а}$$

$$\epsilon \int_{0}^{\infty} dt_1 \, e^{-\epsilon t_1} \, e^{it_1 L} \{ \rho(t+t_1,0) - \mathcal{P}\rho(t+t_1,0) \} = 0 , \tag{2.8б}$$

которые выполняются в силу граничных условий (2.3а,б).

Таким образом, наложение необратимых граничных условий (2.2а,б) на оператор $\rho(t,0)$ приводит к замене уравнения Лиувилля

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t,0) + iL\rho(t,0) = 0 \tag{2.9}$$

на уравнения Лиувилля (2.7а,б) с бесконечно малыми источниками в правой части. Отметим, что уравнения (2.7а,б) в отличие от (2.9) необратимы во времени. Введение источников в уравнение Лиувилля снимает вырождение решений уравнения (2.9) относительно изменения знака времени. Статистические операторы (2.6а,б) являются решениями уравнений Лиувилля (2.7а,б) с бесконечно малыми источниками, причем (2.6а) представляет собой запаздывающее, а (2.6б) - опережающее решение уравнения Лиувилля.

Заметим, что граничные условия (2.3а,б) нечувствительны к замене решений уравнения Лиувилля с источниками (2.7а,б) на решение точного уравнения Лиувилля (2.9). Действительно, если $\rho(t,0)$ удовлетворяет уравнению (2.9), то выражения (2.5а,б) обращаются в нуль, как это имеет место для операторов (2.6а,б).

Займемся теперь построением уравнения движения для оператора $\mathcal{P}\rho(t,0)$. Запишем уравнения Лиувилля с источниками (2.7а,б) в виде

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + iL \right) \rho(t,0) = \mp \epsilon (1 - \mathcal{P}) \rho(t,0) . \tag{2.10}$$

Верхний знак в правой части (2.10) соответствует запаздывающим (2.3а), а нижний опережающим (2.3б) граничным условиям.

$$\epsilon \int_{-\infty}^{0} dt_1 \, e^{\epsilon t_1} \, e^{it_1 L} \{ \rho(t+t_1,0) - \mathcal{P}\rho(t+t_1,0) \} = 0 , \qquad (2.8а)$$

$$\epsilon \int_{0}^{\infty} dt_1 \, e^{-\epsilon t_1} \, e^{it_1 L} \{ \rho(t+t_1,0) - \mathcal{P}\rho(t+t_1,0) \} = 0 , \qquad (2.8б)$$

которые выполняются в силу граничных условий (2.3а,б).
Таким образом, наложение необратимых граничных условий (2.2а,б) на оператор $\rho(t,0)$ приводит к замене уравнения Лиувилля

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t,0) + iL\rho(t,0) = 0 \qquad (2.9)$$

на уравнения Лиувилля (2.7а,б) с бесконечно малыми источниками в правой части. Отметим, что уравнения (2.7а,б) в отличие от (2.9) необратимы во времени. Введение источников в уравнение Лиувилля снимает вырождение решений уравнения (2.9) относительно изменения знака времени. Статистические операторы (2.6а,б) являются решениями уравнений Лиувилля (2.7а,б) с бесконечно малыми источниками, причем (2.6а) представляет собой запаздывающее, а (2.6б) - опережающее решение уравнения Лиувилля.

Заметим, что граничные условия (2.3а,б) нечувствительны к замене решений уравнения Лиувилля с источниками (2.7а,б) на решение точного уравнения Лиувилля (2.9). Действительно, если $\rho(t,0)$ удовлетворяет уравнению (2.9), то выражения (2.5а,б) обращаются в нуль, как это имеет место для операторов (2.6а,б).

Займемся теперь построением уравнения движения для оператора $\mathcal{P}\rho(t,0)$. Запишем уравнения Лиувилля с источниками (2.7а,б) в виде

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + iL \right) \rho(t,0) = \mp \epsilon (1 - \mathcal{P}) \rho(t,0) . \qquad (2.10)$$

Верхний знак в правой части (2.10) соответствует запаздывающим (2.3а), а нижний опережающим (2.3б) граничным условиям.

Действуя на уравнение (2.10) оператором $\mathcal{P}$, получаем

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{P}\rho(t,0) = -i\mathcal{P}L\rho(t,0). \tag{2.11}$$

Отметим, что в частном случае, когда операто проектирования $\mathcal{P}$ коммутирует с оператором Лиувилля $L$, т.е. $\mathcal{P}L - L\mathcal{P} = 0$, уравнение (2.11) совпадает с уравнением Лиувилля (2.9). В этом случае проектирование не означает сокращения в описании системы. Этот случай имеет место, например, если $\mathcal{P}$ означает взятие диагональной части в представлении полного гамильтониана $H$.

Основное кинетическое уравнение для $\mathcal{P}\rho(t,0)$ получается из (2.11), если в правую часть его подставить выражение для неравновесного статистического оператора $\rho(t,0)$ в виде функционала от $\mathcal{P}\rho(t,0)$. Для получения такого выражения вычтем из левой и правой частей уравнения (2.10) оператор

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{P}\rho(t,0) + iL\mathcal{P}\rho(t,0).$$

Тогда (2.10) запишется в виде

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} \pm \epsilon + iL\right)(1-\mathcal{P})\rho(t,0) = -\left\{\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{P}\rho(t,0) + iL\mathcal{P}\rho(t,0)\right\}. \tag{2.12}$$

Это уравнение позволяет выразить оператор $(1-\mathcal{P})\rho(t,0)$ через $\mathcal{P}\rho(t,0)$. Это можно проделать двояким образом. Первый способ заключается в том, что правую часть (2.12) записываем в виде

$$\begin{aligned} &-\{-i\mathcal{P}L\rho(t,0) + iL\mathcal{P}\rho(t,0)\} = \\ &= -i\{(1-\mathcal{P})L\mathcal{P}\rho(t,0) - i\mathcal{P}L(1-\mathcal{P})\rho(t,0)\}. \end{aligned} \tag{2.13}$$

Тогда вместо уравнения (2.12) получаем следующее уравнение для оператора $(1-\mathcal{P})\rho(t,0)$:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} \pm \epsilon + i(1-\mathcal{P})L\right)(1-\mathcal{P})\rho(t,0) = -i(1-\mathcal{P})L\mathcal{P}\rho(t,0), \tag{2.14}$$

или

$$\begin{aligned}\left(\frac{d}{dt} e^{\pm\epsilon t} e^{it(1-\mathcal{P})L}(1-\mathcal{P})\rho(t,0)\right) = \\ = -i e^{\pm\epsilon t} e^{it(1-\mathcal{P})L}(1-\mathcal{P})L\mathcal{P}\rho(t,0).\end{aligned} \tag{2.15}$$

В случае граничных условий запаздывающего типа (2.2а) интегрируем (2.15) по времени в пределах от $-\infty$ до $t$.

Полагая, что

$$\lim_{t\to-\infty} e^{\epsilon t} e^{it(1-\mathcal{P})L}(1-\mathcal{P})\rho(t,0) = 0, \tag{2.16a}$$

получим решение в виде

$$(1-\mathcal{P})\rho(t,0) = -\int_{-\infty}^{t} dt_1 e^{\epsilon(t_1-t)} e^{i(t_1-t)(1-\mathcal{P})L}(1-\mathcal{P})L\mathcal{P}\rho(t_1,0) \tag{2.17a}$$

или

$$\rho(t,0) = \mathcal{P}\rho(t,0) - i\int_{-\infty}^{0} dt\, e^{\epsilon t_1} e^{it_1(1-\mathcal{P})L}(1-\mathcal{P})L\mathcal{P}\rho(t+t_1,0). \tag{2.18a}$$

Подставляя это решение в (2.11), получаем основное кинетическое уравнение вида

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{P}\rho(t,0) = -i\mathcal{P}L\mathcal{P}\rho(t,0) - \\ -\int_{-\infty}^{t} dt_1 e^{\epsilon(t_1-t)}\mathcal{P}L e^{i(t_1-t)(1-\mathcal{P})L}(1-\mathcal{P})L\mathcal{P}\rho(t_1,0)\end{aligned} \tag{2.19a}$$

или

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{P}\rho(t,0) = -i\mathcal{P}L\mathcal{P}\rho(t,0) - $$

$$-\int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\epsilon t_1}\mathcal{P}Le^{it_1(1-\mathcal{P})L}(1-\mathcal{P})L\mathcal{P}\rho(t+t_1,0). \qquad (2.20а)$$

В случае граничных условий опережающего типа (2.25) интегрируем (2.15) в пределах от $t$ до $+\infty$. Полагая, что

$$\lim_{t\to+\infty} e^{-\epsilon t} e^{it(1-\mathcal{P})L}(1-\mathcal{P})\rho(t,0) = 0, \qquad (2.16б)$$

получаем

$$(1-\mathcal{P})\rho(t,0) = +i\int_{t}^{\infty} dt_1 e^{-\epsilon(t_1-t)} e^{i(t_1-t)(1-\mathcal{P})L}(1-\mathcal{P})L\mathcal{P}\rho(t_1,0) \qquad (2.17б)$$

или

$$\rho(t,0) = \mathcal{P}\rho(t,0) + i\int_{0}^{\infty} dt_1 e^{-\epsilon t_1} e^{it_1(1-\mathcal{P})L}(1-\mathcal{P})L\mathcal{P}\rho(t+t_1,0). \qquad (2.18б)$$

Подставляя это решение в (2.11), получаем основное кинетическое уравнение вида

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{P}\rho(t,0) = -i\mathcal{P}L\mathcal{P}\rho(t,0) + \int_{t}^{\infty} dt_1 e^{-\epsilon(t_1-t)}\mathcal{P}Le^{i(t_1-t)(1-\mathcal{P})L}(1-\mathcal{P})L\mathcal{P}\rho(t_1,0) \qquad (2.19б)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{P}\rho(t,0) = -i\mathcal{P}L\mathcal{P}\rho(t,0) + \int_{0}^{\infty} dt_1 e^{-\epsilon t_1}\mathcal{P}Le^{it_1(1-\mathcal{P})L}(1-\mathcal{P})L\mathcal{P}\rho(t+t_1,0). \qquad (2.20б)$$

Уравнение (2.19а,б) или (2.20а,б) - немарковские обобщенные основные кинетические уравнения, автоматически учитывающие необратимые граничные условия (2.2а) или (2.2б). Эффекты памяти описываются интегральными членами уравнений (2.19а,б) или (2.20а,б). Уравнение (2.19а) есть основное кинетическое уравнение Цванцига /8-9/. Отличие (2.19) от уравнения Цванцига заключается в появлении множителя $e^{\epsilon(t_1-t)}$ под знаком интеграла, что связано с необратимым характером граничного условия (2.2а) и уравнения (2.19а). Другое отличие состоит в выборе нижнего предела интегрирования по времени $t_0=-\infty$ вместо $t_0=0$ у Цванцига /8-9/. Выбор $t_0=-\infty$ представляется физически более удобным, так как исключает нефизические переходные эффекты. Удобство предельного перехода $t_0\to-\infty$ в основном кинетическом уравнении после выполнения термодинамического предела было отмечено Фулинским и Крамарчиком /14/.

Второй способ построения основного кинетического уравнения получается, если в уравнении (2.12) всю правую часть рассматривать как неоднородность, зависящую только от оператора $\mathcal{P}\rho(t,0)$. Преобразуем (2.12) к виду

$$\frac{d}{dt}\, e^{\pm\epsilon t}\; e^{itL}\,(1-\mathcal{P})\rho\,(t,0) = -\,e^{\pm\epsilon t}\,\frac{d}{dt}\,e^{itL}\;\mathcal{P}\rho\,(t,0). \qquad (2.21)$$

Интегрируя это уравнение с учётом граничного условия

$$\lim_{t\to-\infty}\; e^{+\epsilon t}\,e^{itL}\,(1-\mathcal{P})\rho\,(t,0)=0, \qquad (2.22a)$$

получаем

$$(1-\mathcal{P})\,\rho\,(t,0) = -\int_{-\infty}^{t} dt_1\, e^{\epsilon(t_1-t)}\,\frac{d}{dt_1}\,e^{i(t_1-t)L}\,\mathcal{P}\rho\,(t_1,0) \qquad (2.23a)$$

или

$$\rho(t,0) = \mathcal{P}\,\rho\,(t,0) - \int_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\epsilon t_1}\; e^{it_1L}\left\{\frac{\partial}{\partial t}\,\mathcal{P}\rho\,(t+t_1,0) + iL\mathcal{P}\rho(t+t_1,0)\right\} =$$

$$= \mathcal{P}\rho(t,0) - i\int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\epsilon t_1} e^{it_1L}(L\mathcal{P}-\mathcal{P}L)\rho(t+t_1,0) =$$

$$= \epsilon\int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\epsilon t_1} e^{it_1L}\mathcal{P}\rho(t+t_1,0). \qquad (2.24а)$$

$$\epsilon \to +0 .$$

Аналогично, интегрируя уравнение (2.21) с учетом граничного условия

$$\lim_{t\to+\infty} e^{-\epsilon t} e^{itL}(1-\mathcal{P})\rho(t,0) = 0, \qquad (2.22б)$$

получаем

$$(1-\mathcal{P})\rho(t,0) = \int_{t}^{\infty} dt_1 e^{-\epsilon(t_1-t)} \frac{d}{dt_1} e^{i(t_1-t)L}\mathcal{P}\rho(t,0) \qquad (2.23б)$$

или $$\rho(t,0) = \mathcal{P}\rho(t,0) + i\int_{0}^{\infty} dt_1 e^{-\epsilon t_1} e^{it_1L}(L\mathcal{P}-\mathcal{P}L)\rho(t+t_1,0) =$$

$$= \epsilon\int_{0}^{\infty} dt_1 e^{-\epsilon t_1} e^{it_1L}\mathcal{P}\rho(t+t_1,0), \qquad (2.24б)$$

$$\epsilon \to +0.$$

Отметим, что если $\mathcal{P}L - L\mathcal{P} = 0$, то согласно (2.24а,б) $\rho(t,0) = \mathcal{P}\rho(t,0)$ и, как отмечалось выше, основное кинетическое уравнение совпадает с уравнением Лиувилля (29). Теперь, подставляя в уравнение (2.11) решения (2.24а,б), получаем основные кинетические уравнения для $\mathcal{P}\rho(t,0)$ в форме

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{P}\rho(t,0) = -i\epsilon\int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\epsilon t_1}\mathcal{P}L e^{it_1L}\mathcal{P}\rho(t+t_1,0), \qquad (2.25а)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{P}\rho(t,0) = -i\epsilon\int_{0}^{\infty} dt_1 e^{-\epsilon t_1}\mathcal{P}L e^{it_1L}\mathcal{P}\rho(t+t_1,0). \qquad (2.25б)$$

$$\epsilon \to +0 .$$

Уравнение (2.25а) учитывает запаздывающие, а (2.25б) – опережающие граничные условия. Уравнения (2.25 а,б) полностью эквивалентны, как это следует из их вывода, уравнениям (2.19 а,б) или (2.20 а,б). Однако в практических приложениях форма записи основных кинетических уравнений (2.25 а,б) более удобна, так как содержит только обычные операторы эволюции $\exp itL$, не включающие операции проектирования.

## 3. Теория возмущений

Полученные в предыдущем параграфе основные кинетические уравнения являются точными. Они, однако, в такой общей форме не удобны для практических вычислений, поскольку полный гамильтониан системы обычно не удается диагонализировать. Поэтому приходится прибегать к разложениям интегральных членов уравнений (2.20а,б) или (2.25а,б) по тому или иному малому параметру. В качестве примера такого разложения мы рассмотрим случай слабого взаимодействия подсистем, когда гамильтониан $H$ можно представить в виде

$$H = H_0 + V, \tag{3.1}$$

где $H_0$ – гамильтониан невозмущенного состояния, а $V$ – малое возмущение. При этом $L = L_0 + L_V$. Уравнения (2.20а,б) или (2.25а,б) можно записать в виде

$$i\omega \mathcal{P}\rho(\omega,0) = K_{r,a}(\omega)\mathcal{P}\rho(\omega,0), \tag{3.2}$$

где

$$\mathcal{P}\rho(\omega,0)=\frac{1}{2\pi}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}dt\,e^{-i\omega t}\,\mathcal{P}\rho(t,0),$$

а индексы $r$, $a$ соответствуют запаздывающей (2.2а) или опережающей (2.2б) форме граничных условий. При этом согласно (2.20а) и (2.25а)

$$K_r(\omega)=-\int\limits_{-\infty}^{0}dt\,e^{t(i\omega+\epsilon)}\,\mathcal{P}L\,e^{it(1-\mathcal{P})L}(1-\mathcal{P})L \tag{3.3а}$$

или

$$K_r(\omega)=-i\epsilon\int\limits_{-\infty}^{0}dt\,e^{t(i\omega+\epsilon)}\mathcal{P}L\,e^{itL} \tag{3.4а}$$

и согласно (2.20б) и (2.25б)

$$K_a(\omega)=\int\limits_{0}^{\infty}dt\,e^{t(i\omega-\epsilon)}\,\mathcal{P}L\,e^{it(1-\mathcal{P})L}(1-\mathcal{P})L \tag{3.3б}$$

или

$$K_a(\omega)=-i\epsilon\int\limits_{0}^{\infty}dt\,e^{t(i\omega-\epsilon)}\,\mathcal{P}L\,e^{itL}\,. \tag{3.4б}$$

В формулах (3.3а,б) учтено, что для любого гамильтониана $PLP=0$. Пользуясь явными выражениями (3.3а,б) или (3.4а,б), можно получить разложения правых частей уравнений (3.2) по степеням $V$. Однако вместо непосредственного разложения операторов эволюции в (3.3а,б) и (3.4а,б) удобнее использовать теорию возмущений для неравновесного статистического оператора $\rho(t,0)$. Для построения такой теории возмущений перейдем от явных выражений (2.6а,б) для опережающего и запаздывающего решений уравнения Лиувилля к эквивалентным интегральным уравнениям.

Перепишем уравнения движения (2.10) или (2.12) в виде

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} \pm \epsilon + iL_0\right)(1-\mathcal{P})\rho(t,0) =$$

$$= -\left\{\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{P}\rho(t,0) + iL_0\mathcal{P}\rho(t,0) + iL_V\rho(t,0)\right\} = -i\{(1-\mathcal{P})L_V\rho(t,0) + (L_0\mathcal{P} - \mathcal{P}L_0)\rho(t,0)\}. \tag{3.5}$$

Здесь мы использовали уравнение (2.11). Умножая (3.5) на интегрирующий множитель $e^{\pm\epsilon t}\ e^{itL_0}$, получим

$$\frac{d}{dt}\ e^{\pm\epsilon t}\ e^{itL_0}(1-\mathcal{P})\rho(t,0) =$$

$$= -ie^{\pm\epsilon t}\ e^{itL_0}\{(1-\mathcal{P})L_V\rho(t,0) + (L_0\mathcal{P} - \mathcal{P}L_0)\rho(t,0)\}. \tag{3.6}$$

Интегрируя (3.6) с учётом соотношений

$$\lim_{t\to\pm\infty} e^{\mp\epsilon t}\ e^{itL_0}(1-\mathcal{P})\rho(t,0) = 0, \tag{3.7}$$

будем иметь в случае граничных условий запаздывающего типа (2.2а) интегральное уравнение

$$\rho(t,0) = \mathcal{P}\rho(t,0) -$$

$$-i\int_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\epsilon t_1}\ e^{it_1L_0}\{(1-\mathcal{P})L_V\rho(t+t_1,0) + (L_0\mathcal{P} - \mathcal{P}L_0)\rho(t+t_1,0)\}, \tag{3.8а}$$

или в другой форме:

$$\rho(t,0)=\rho^0(t,0)-i\int_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\epsilon t_1}\, e^{it_1L_0} L_V\rho(t+t_1,0), \qquad (3.9а)$$

где оператор

$$\rho^0(t,0)=\epsilon\int_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\epsilon t_1}\, e^{it_1L_0}\, \mathcal{P}\rho(t+t_1,0 \qquad (3.10а)$$

$$\epsilon\to+0$$

не содержит явной зависимости от взаимодействия $V$. Аналогично в случае граничных условий опережающего типа из (3.6) получаем интегральное уравнение

$$\rho(t,0)=\mathcal{P}\rho(t,0)+$$

$$+i\int_0^{\infty} dt_1\, e^{-\epsilon t_1} e^{it_1L_0}\{(1-\mathcal{P})L_V\rho(t+t_1,0)+(L_0\mathcal{P}-\mathcal{P}L_0)\rho(t+t_1,0)\}, \qquad (3.8б)$$

или в другой форме:

$$\rho(t,0)=\rho^0(t,0)+i\int_0^{\infty} dt_1\, e^{-\epsilon t_1} e^{it_1L_0} L_V\rho(t+t_1,0), \qquad (3.9б)$$

где оператор

$$\rho^0(t,0)=\epsilon\int_0^{+\infty} dt_1\, e^{-\epsilon t_1}\, e^{it_1L_0}\,\mathcal{P}\rho(t+t_1,0)\,, \qquad (3.10б)$$

$$\epsilon\to+0\,,$$

не содержит явной зависимости от взаимодействия $V$.

Решая интегральные уравнения (3.8а,б) или (3.9а,б) итерациями по $V$, легко получить разложение оператора $\rho(t,0)$ по степеням взаимодействия. Интегральное уравнение (3.9 а) переходит в интегральное уравнение, полученное нами в работе /12/, если вместо оператора $\mathcal{P}\rho(t,0)$ подставить квазиравновесное распределение $\rho_q(t,0)$. Рассмотрим частный случай, когда операторы $\mathcal{P}$ и $L_0$ коммутируют. Это имеет место, например, в случае, когда оператор $\mathcal{P}$ есть оператор выделения диагональной части в представлении невозмущенного гамильтониана $H_0$. Тогда из уравнения (3.8а) получаем разложение $\rho(t,0)$ в виде ряда

$$\rho(t,0)=\mathcal{P}\rho(t,0)+\sum_{n=1}^{\infty}(-i)^n\int_{-\infty}^{0}dt_1 e^{\epsilon t_1}\int_{-\infty}^{0}dt_2 e^{\epsilon t_2}\dots\int_{-\infty}^{0}dt_n e^{\epsilon t_{n}}\, e^{it_1L_0}(1-\mathcal{P})L_V\times$$

$$\times e^{it_2L_0}(1-\mathcal{P})L_V\dots e^{it_nL_0}(1-\mathcal{P})L_V\mathcal{P}\rho(t+t_1+\dots+t_n,0)=$$

$$(3.11а)$$

$$=\mathcal{P}\rho(t,0)+\sum_{n=1}^{\infty}(-i)^n\int_{-\infty}^{0}dt_1\int_{-\infty}^{t_1}dt_2\dots\int_{-\infty}^{t_{n-1}}dt_n e^{\epsilon t_n}(1-\mathcal{P})L_V(t_1)(1-\mathcal{P})L_V(t_2)\dots$$

$$\dots(1-\mathcal{P})L_V(t_n)\mathcal{P}\rho(t+t_n,t_n).$$

Причем

$$iL_V(t_1)A=\frac{1}{i\hbar}[A,e^{it_1L_0}V]=\frac{1}{i\hbar}[A;V(t_1)],$$

$$\mathcal{P}\rho(t,t_1)=e^{it_1L_0}\mathcal{P}\rho(t,0)=\mathcal{P}\rho(t,0).$$

Аналогично из (3.8б) получаем

$$\rho(t,0)=\mathcal{P}\rho(t,0)+\sum_{n=1}^{\infty}(i)^n\int_0^{\infty}dt_1e^{-\epsilon t_1}\int_0^{\infty}dt_2e^{-\epsilon t_2}\dots\int_0^{\infty}dt_ne^{-\epsilon t_n}e^{it_1L_0}(1-\mathcal{P})L_V\times$$

$$\times e^{it_2L_0}(1-\mathcal{P})L_V\dots e^{it_nL_0}(1-P\mathcal{P})L_V\mathcal{P}\rho(t+t_1+\dots+t_n,0)=$$

$$=\mathcal{P}\rho(t,0)+\sum_{n=1}^{\infty}(i)^n\int_0^{\infty}dt_1\int_{t_1}^{\infty}dt_2\dots\int_{t_{n-1}}^{\infty}dt_ne^{-\epsilon t_n}(1-\mathcal{P})L_V(t_1)(1-\mathcal{P})L_V(t_2)\dots \tag{3.11б}$$

$$\dots(1-\mathcal{P})L_V(t_n)\mathcal{P}\rho(t+t_n,t_n).$$

Теперь подставим разложения (3.11а,б) в уравнение (2.11). Тогда для граничных условий запаздывающего типа (2.2а) можем записать основное кинетическое уравнение в виде ряда по степеням $V$ :

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{P}\rho(t,0)=\sum_{n=1}^{\infty}(-i)^{n+1}\int_{-\infty}^{0}dt_1e^{\epsilon t_1}\dots\int_{-\infty}^{0}dt_ne^{\epsilon t_n}\;\mathcal{P}L_Ve^{it_1L_0}(1-\mathcal{P})L_V\times$$

$$\times e^{it_2L_0}(1-\mathcal{P})L_V\dots e^{it_nL_0}(1-\mathcal{P})L_V\mathcal{P}\rho(t+t_1+t_2+\dots+t_n,0). \tag{3.12а}$$

Откуда, переходя к фурье-представлению по времени $t$ , получаем разложение оператора $K_r(\omega)$ в уравнении (3.2):

$$K_r(\omega)=\sum_{n=1}^{\infty}(-i)^{n+1}\int_{-\infty}^{0}dt_1 e^{t_1(i\omega+\epsilon)}\dots\int_{-\infty}^{0}dt_n e^{t_n(i\omega+\epsilon)}\{\mathcal{P}L_V e^{it_1L_0}(1-\mathcal{P})L_V\times$$

$$\times e^{it_2L_0}(1-\mathcal{P})L_V\dots e^{it_nL_0}(1-\mathcal{P})L_V\}= \tag{3.13a}$$

$$=\sum_{n=1}^{\infty}(-i)^{n+1}\int_{-\infty}^{0}dt_1\int_{-\infty}^{t_1}dt_2\dots\int_{-\infty}^{t_{n-1}}dt_n e^{t_n(i\omega+\epsilon)}\{\mathcal{P}L_V(1-\mathcal{P})L_V(t_1)(1-\mathcal{P})L_V(t_2)\dots(1-\mathcal{P})L_V(t_n)\}.$$

Для граничных условий опережающего типа имеем, соответственно

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathcal{P}\rho(t,0)=-\sum_{n=1}^{\infty}(i)^{n+1}\int_0^{\infty}dt_1 e^{-\epsilon t_1}\dots\int_0^{\infty}dt_n e^{-\epsilon t_n}\mathcal{P}L_V e^{it_1L_0}(1-\mathcal{P})L_V e^{it_2L_0}(1-\mathcal{P})L_V\dots$$

$$\dots e^{it_nL_0}(1-\mathcal{P})L_V\mathcal{P}\rho(t+t_1+t_2+\dots+t_n,0), \tag{3.12б}$$

так что в уравнении (3.2) разложение оператора $K_a(\omega)$ по степеням взаимодействия принимает вид

$$K_a(\omega)=-\sum_{n=1}^{\infty}(i)^{n+1}\int_0^{\infty}dt_1 e^{t_1(i\omega-\epsilon)}\dots\int_0^{\infty}dt_n e^{t_n(i\omega-\epsilon)}\{\mathcal{P}L_V e^{it_1L_0}(1-\mathcal{P})L_V e^{it_2L_0}(1-\mathcal{P})L_V\dots$$

$$\dots e^{it_nL_0}(1-\mathcal{P})L_V\}= \tag{3.13б}$$

$$=-\sum_{n=1}^{\infty}(i)^{n+1}\int_0^{\infty}dt_1\int_{t_1}^{\infty}dt_2\dots\int_{t_{n-1}}^{\infty}dt_n e^{t_n(i\omega-\epsilon)}\{\mathcal{P}L_V(1-\mathcal{P})L_V(t_1)(1-\mathcal{P})L_V(t_2)\dots(1-\mathcal{P})L_V(t_n)\}.$$

Формулы (3.12а,б) и (3.13а,б) решают задачу разложения основных кинетических уравнений по малому взаимодействию. Первый, неисчезающий член этих разложений - второго порядка малости по $V$.

Покажем теперь, что интегральные уравнения (3.8а,б) или (3.9а,б), лежащие в основе разложений (3.12а,б) и (3.13а,б), можно получить не только с помощью граничных условий (2.2а,б), но и с помощью других граничных условий. Действительно, заменим (2.2а,б) на условия вида

$$e^{it_1L_0}\rho(t+t_1,0) \xrightarrow[t_1\to-\infty]{} e^{it_1L_0}\mathcal{P}\rho(t+t_1,0), \tag{3.14а}$$

$$e^{it_1L_0}\rho(t+t_1,0) \xrightarrow[t_1\to+\infty]{} e^{it_1L_0}\mathcal{P}\rho(t+t_1,0). \tag{3.14б}$$

Тогда вместо (2.3а,б) имеем

$$\epsilon\int_{-\infty}^{0}dt_1e^{\epsilon t_1}e^{it_1L_0}\rho(t+t_1,0)=\epsilon\int_{-\infty}^{0}dt_1e^{\epsilon t_1}e^{it_1L_0}\mathcal{P}\rho(t+t_1,0), \tag{3.15а}$$

$$\epsilon\int_{0}^{\infty}dt_1e^{-\epsilon t_1}e^{it_1L_0}\rho(t+t_1,0)=\epsilon\int_{0}^{\infty}dt_1e^{-\epsilon t_1}e^{it_1L_0}\mathcal{P}\rho(t+t_1,0), \tag{3.15б}$$

$$\epsilon\to+0.$$

Граничные условия (3.14а,б) означают, что если начиная с момента времени $t$ эволюция неравновесной системы определялась бы свободным гамильтонианом $H_0$, то по прошествии достаточно большого промежутка времени $t_1$ неравновесный статистический оператор системы $\rho(t,0)$ трансформировался бы в инвариант по отношению к эволюции с гамильтонианом $H_0$. Действительно, при $\epsilon\to+0$ правые части соотношений (3.15а,б), удовлетворяющие уравнениям

$$\frac{\partial \rho^0(t,0)}{\partial t} + iL_0\,\rho^0(t,0) = \mp\,\epsilon(\rho^0(t,0) - \mathcal{P}\rho(t,0)), \qquad (3.16)$$

являются интегралами уравнения Лиувилля с гамильтонианом $H_0$. Здесь через $\rho^0(t,0)$ обозначены правые части соотношений (3.15а,б). Статистические операторы $\rho^0(t,0)$ представляют собой запаздывающее и опережающее решения уравнения Лиувилля с невозмущенным гамильтонианом. Интегрируя по частям левую часть (3.15а), имеем

$$\rho(t,0) - \int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\epsilon t_1} e^{it_1L_0}\left\{\frac{\partial\rho(t+t_1,0)}{\partial t} + iL_0\rho(t+t_1,0)\right\} = \rho^0(t,0), \qquad (3.17)$$

если статистический оператор $\rho(t,0)$ удовлетворяет уравнению Лиувилля (2.9), то интегральный член формулы (3.17) принимает вид

$$i\int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\epsilon t_1} e^{it_1L_0} L_V\rho(t+t_1,0). \qquad (3.18)$$

При этом (3.17) переходит в полученное ранее интегральное уравнение (3.9а). Если же $\rho(t,0)$ удовлетворяет уравнению Лиувилля с источниками (2.7а), то интегральный член в формуле (3.17) равен

$$i\int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\epsilon t_1} e^{it_1L_0}\{L_V\rho(t+t_1,0) + \epsilon(1-\mathcal{P})\rho(t+t_1,0)\}. \qquad (3.19)$$

В силу граничных условий (3.15а) интеграл от членов $\epsilon(1-\mathcal{P})\cdot\rho(t+t_1,0)$ в (3.19) обращается в нуль, и мы снова получаем формулу (3.18). Поэтому интегральное уравнение (3.9а) нечувствительно к замене решения точного уравнения Лиувилля (2.9) на решение уравнения Лиувилля с источниками (2.7а). Аналогично можно показать, что если $\rho(t,0)$ удовлетворяет уравнению Лиувилля (2.9) или уравнению Лиувилля с источниками (2.7б) и граничному условию (3.14б), то оно является решением интегрального уравнения (3.9б).

## 4. Производство энтропии

Определим энтропию неравновесной системы соотношениями

$$S(t)=-\mathrm{Sp}\,\mathcal{P}\rho(t,0)\ln\mathcal{P}\rho(t,0)=-\mathrm{Sp}\,\rho(t,0)\ln\mathcal{P}\rho(t,0) \tag{4.1}$$

или

$$S(t)=\mathrm{Sp}\,\rho(t,0)\,S(t,0)=\langle S(t,0)\rangle^{t}\ , \tag{4.2}$$

где

$$S(t,0)=-\ln\mathcal{P}\rho(t,0) \tag{4.3}$$

можно назвать оператором энтропии.

Определение (4.1) означает, что энтропия неравновесного состояния $\rho(t,0)$ оценивается как энтропия состояния с огрубленным статистическим оператором $\mathcal{P}\rho(t,0)$ при условии, что его средний логарифм по состоянию $\rho(t,0)$ равен среднему логарифму по состоянию $\mathcal{P}\rho(t,0)$. Ниже мы убедимся, что эта величина действительно обладает свойствами энтропии. Вычислим скорость изменения энтропии, дифференцируя (4.1) по времени

$$\dot{S}(t)=-\mathrm{Sp}\,\mathcal{P}\rho(t,0)\frac{\partial}{\partial t}\ln\mathcal{P}\rho(t,0)-\mathrm{Sp}\ln\mathcal{P}\rho(t,0)\frac{\partial\rho(t,0)}{\partial t}\,. \tag{4.4}$$

Поскольку

$$\mathrm{Sp}\,\mathcal{P}\rho(t,0)\frac{\partial}{\partial t}\ln\mathcal{P}\rho(t,0)=\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{Sp}\,\mathcal{P}\rho(t,0)=\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{Sp}\rho(t,0)=0, \tag{4.5}$$

то первое слагаемое в (4.4) не дает вклада в $\dot{S}(t)$. Далее,

$$\mathrm{Sp}\ \ln \mathcal{P}\rho(t,0)\frac{\partial\rho(t,0)}{\partial t} = \mathrm{Sp}\ \ln \mathcal{P}\rho(t,0)\{-iL\rho(t,0) \mp \epsilon(1-\mathcal{P})\rho(t,0)\}, \quad (4.6)$$

второе слагаемое в фигурной скобке представляет собой источники в уравнениях Лиувилля (2.7 а,б); знак минус соответствует запаздывающим, а плюс – опережающим граничным условиям. Однако вклад источников в правую часть (4.6) равен нулю, поскольку $\mathcal{P}(1-\mathcal{P}) = 0$. Таким образом, $\dot{S}(t)$ принимает вид

$$\dot{S}(t) = \mathrm{Sp}\ \dot{S}(t,0)\rho(t,0) = \langle\dot{S}(t,0)\rangle^t = \langle iLS(t,0)\rangle^t =$$

$$= i\ \mathrm{Sp}\ \ln \mathcal{P}\rho(t,0)L\rho(t,0), \quad (4.7)$$

где $\dot{S}(t,0) = \frac{\partial S(t,0)}{\partial t} + iLS(t,0)$ – оператор производства энтропии. В случае граничных условий (2.2а) из (2.6а), (2.11) следует

$$\rho(t,0) = \mathcal{P}\rho(t,0) - i\int_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\epsilon t_1}\, e^{it_1L}\,(L\mathcal{P}-\mathcal{P}L)\rho(t+t_1,0)$$

и производство энтропии равно

$$\dot{S}_r(t) = \int_{-\infty}^{0} dt_1\, \epsilon^{\epsilon t_1}\mathrm{Sp}\{\ln \mathcal{P}\rho(t,0)Le^{it_1L}(L\mathcal{P}-\mathcal{P}L)\rho(t+t_1,0)\}. \quad (4.8а)$$

В случае граничных условий (2.2б) имеем аналогично

$$\rho(t,0) = \mathcal{P}\rho(t,0) + i\int_{0}^{\infty} dt_1\, e^{-\epsilon t_1}e^{it_1L}(L\mathcal{P}-\mathcal{P}L)\rho(t+t_1,0)$$

и

$$\dot{S}_a(t) = -\int_{0}^{\infty} dt_1 e^{-\epsilon t_1}\,\mathrm{Sp}\{\ln \mathcal{P}\rho(t,0)Le^{it_1L}(L\mathcal{P}-\mathcal{P}L)\rho(t+t_1,0)\}. \quad (4.8б)$$

Отметим, что если $\mathcal{P}$ – оператор проектирования, коммутирующий с полным гамильтонианом системы, то в общих случаях $\mathcal{P}\rho(t,0)=\rho(t,0)$, а $\dot{S}(t)\equiv 0$, как это следует из выражений (4.8а) и (4.8б). Таким образом, при этом определении оператора $\mathcal{P}$ энтропия (4.1) сохраняется.

Производство энтропии (4.7) при усреднении по $\mathcal{P}\rho(t,0)$ обращается в нуль. Действительно,

$$<\dot{S}(t,0)>_0 = \mathrm{Sp}\,\{\mathcal{P}\rho(t,0)\,(\frac{\partial S(t,0)}{\partial t} + iLS(t,0))\} =$$

$$= \mathrm{Sp}\,\{e^{-S(t,0)}\,(\frac{\partial S(t,0)}{\partial t} + \frac{1}{ih}[S(t,0),H])\} = 0, \tag{4.9}$$

что следует из нормировки $\mathcal{P}\rho(t,0)$ и циклической перестановки в члене с коммутатором.

Неравновесный статистический оператор (2.6а) запишем в виде

$$\rho(t,0) = e^{-S(t,0)} - \int_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\epsilon t_1} \frac{d}{dt}\, e^{-S(t+t_1,t_1)} =$$

$$= e^{-S(t,0)} + \int_{-\infty}^{0} dt_1\, e^{\epsilon t_1} \int_0^1 d\tau\, e^{-\tau S(t+t_1,t_1)}\, \dot{S}(t+t_1,t_1)\, e^{(\tau-1)S(t+t_1,t_1)}. \tag{4.10}$$

Для производства энтропии с помощью (4.10) с учётом (4.9) получим

$$\dot{S}_r(t) = \int_{-\infty}^{0} e^{\epsilon t_1}\,(\dot{S}(t,0),\, \dot{S}(t+t_1,t_1))\,dt_1\,, \tag{4.11}$$

где

$$(\dot{S}(t,0),\ S(t+t_1,\ t_1)) =$$

$$= \int_0^1 d\tau\ \mathrm{Sp}\{\dot{S}(t,0)\, e^{-\tau S(t+t_1,t_1)}\, \dot{S}(t+t_1,t_1)\, e^{(\tau-1)S(t+t_1,t_1)}\} \quad - \tag{4.12}$$

квантовая корреляционная функция. Формула (4.11) точная, в частном случае малого взаимодействия подобная формула была получена в работе авторов /6/.

Пусть гамильтониан имеет вид (3.1), а $\mathcal{P}$ - оператор выделения диагональной части в представлении $H_0$. В этом случае удобно разложить выражение для $\dot{S}(t)$ в ряд по взаимодействию, используя теорию возмущений для статистического оператора $\rho(t,0)$. Подставим в (4.7) правую часть интегрального уравнения (3.8а) и, учитывая, что

$$\mathrm{Sp}\ \ln \mathcal{P}\rho(t,0)L_0\rho(t,0) = 0, \quad \mathcal{P}L_V\mathcal{P} = 0, \quad \mathcal{P}L_0 - L_0\mathcal{P} = 0,$$

получим выражение для производства энтропии в случае граничных условий запаздывающего типа:

$$\dot{S}_r(t) = \int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\epsilon t_1}\ \mathrm{Sp}\{\ln \mathcal{P}\rho(t,0)L_V e^{it_1 L_0}(1-\mathcal{P})L_V\rho(t+t_1,0)\}. \tag{4.13а}$$

Аналогично для граничных условий опережающего типа имеем:

$$\dot{S}_a(t) = -\int_{0}^{+\infty} dt_1 e^{-\epsilon t_1}\ \mathrm{Sp}\{\ln \mathcal{P}\rho(t,0)L_V e^{it_1 L_0}(1-\mathcal{P})L_V\rho(t+t_1,0)\}. \tag{4.13б}$$

Подставляя в формулы (4.13а), (4.13б) итерационные ряды по степеням $\lambda$, получаемые, соответственно, из интегральных уравнений (3.8а) и (3.8б), можно записать выражение для $\dot{S}(t)$ в виде рядов по степеням взаимодействия. Отметим, что согласно (4.13а) и (4.13б) при $V=0$ и $\dot{S}(t)=0$ первые отличные от нуля члены в разложении $\dot{S}_{r,a}(t)$ по степеням взаимодействия появляются во втором порядке.

Рассмотрим детальнее члены второго порядка в (4.13а,б). При этом в выражениях для статистических операторов $\mathcal{P}\rho(t,0)$ и $\rho(t,0)$ можно положить $V=0$. Тогда согласно (3.8а,б)

$$\{\rho(t,0)\}_{V=0} = \{\mathcal{P}\rho(t,0)\}_{V=0}\,; \tag{4.14}$$

а из уравнения движения (2.10), которое запишем в виде

$$(\partial_t + iL_0)\rho(t,0) = \mp\epsilon(1-\mathcal{P})\rho(t,0) - iL_V\rho(t,0), \tag{4.15}$$

следует, что при $V=0$

$$(\partial_t + iL_0)\mathcal{P}\rho(t,0) = 0, \tag{4.16}$$

поскольку правая часть (4.15) исчезает при $V=0$ (напомним, что согласно интегральным уравнениям (3.8а,б) оператор $(1-\mathcal{P})\rho(t,0)$ имеет по крайней мере первый порядок малости по взаимодействию $V$ ). Из (4.16) следует, что

$$e^{it_1L_0}\mathcal{P}\rho(t+t_1,0) = \mathcal{P}\rho(t,0). \tag{4.17}$$

Удерживая лишь члены второго порядка по $V$, в (4.13а,б) заменим $e^{it_1L_0}\rho(t,+t_1,0)$ на $\mathcal{P}\rho(t,0)$. Учитывая, что $\mathcal{P}L_V\mathcal{P}=0$, из (4.13а) получим

$$\dot{S}_r(t) = \int_{-\infty}^{0} dt_1 e^{\epsilon t_1} I(t,t_1) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 I(t,t_1), \qquad (4.18а)$$

а из (4.13б) аналогично

$$\dot{S}_a(t) = -\int_{0}^{\infty} dt_1 e^{\epsilon t_1} I(t,t_1) = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 I(t,t_1) = -\dot{S}_r(t), \qquad (4.18б)$$

где

$$I(t,t_1) = \mathrm{Sp}\,\ln \mathcal{P}\rho(t,0) L_V e^{it_1L_0} L_V \mathcal{P}\rho(t,0) \qquad (4.19)$$

и при выводе формул (4.14а,б) мы использовали легко проверяемые перестановкой операторов под знаком шпура соотношения

$$I(t,t_1) = I(t,-t_1); \quad I^*(t,t_1) = I(t,t_1). \qquad (4.20)$$

Производство энтропии (4.18а) в $H_0$- представлении можно записать в виде

$$\dot{S}_r(t) = -\sum_{m,n} \rho_{nn}(t,0) \ln \rho_{nn}(t,0) \,|L_V^{nm}|^2 \pi h \delta(E_m - E_n) \geq 0,$$

если

$$S_{nn}(t,0) = -\ln \rho_{nn}(t,0) \geq 0. \qquad (4.21)$$

Таким образом, согласно выражениям (4.14а,б) замена граничных условий запаздывающего типа (2.2а) на граничные условия опережающего типа (2.2б) приводит к замене знака скорости изменения энтропии. Энтропия (4.1) возрастает для граничных условий (2.2а) и убывает для граничных условий (2.2б).

Аналогичная связь имеет место между формой граничных условий и знаком интеграла столкновений в кинетических уравнениях. Действительно, если оператор $\mathbf{A}$ таков, что $\mathcal{P}\mathbf{A}=\mathbf{A}$, то его среднее значение $\langle \mathbf{A}\rangle^{t}=\mathrm{Sp}(\mathbf{A}\rho(t,0))$ является решением кинетического уравнения

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle \mathbf{A}\rangle^{t}=-i\,\mathrm{Sp}\,\mathbf{A}\mathbf{L}_{V}\rho(t,0). \qquad (4.22)$$

Подставим теперь в правую часть уравнения (4.22) ряды теории возмущений (3.11а) или (3.11б) для статистического оператора $\rho(t,0)$. Тогда во втором порядке по $\mathbf{V}$ получаем

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle \mathbf{A}\rangle^{t}\cong-\int_{-\infty}^{0}dt_{1}e^{\epsilon t_{1}}\,\mathrm{Sp}\mathbf{A}\mathbf{L}_{V}e^{it_{1}L_{0}}\,\mathbf{L}_{V}\mathcal{P}\rho(t+t_{1},0)=$$

$$=-\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}dt_{1}\,\mathrm{Sp}\mathbf{A}\mathbf{L}_{V}\mathbf{L}_{V}(t_{1})\mathcal{P}\rho(t,0) \qquad (4.23а)$$

в случае граничных условий (2.2а) запаздывающего типа и

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle \mathbf{A}\rangle^{t}\cong\int_{0}^{\infty}dt_{1}e^{-\epsilon t_{1}}\,\mathrm{Sp}\mathbf{A}\mathbf{L}_{V}e^{it_{1}L_{0}}\,\mathbf{L}_{V}\mathcal{P}\rho(t+t_{1},0)=$$

$$=\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}dt_{1}\,\mathrm{Sp}\mathbf{A}\,\mathbf{L}_{V}\mathbf{L}_{V}(t_{1})\mathcal{P}\rho(t,0) \qquad (4.23б)$$

в случае граничных условий (2.2б) опережающего типа. Таким образом, замена граничных условий (2.2а) на граничные условия (2.2б) приводит к замене знака интегралов столкновений для величин $A = \mathcal{P} A$. Впервые это обстоятельство было отмечено в работе Коэна и Берлина [14] для частного случая уравнения Больцмана с парным взаимодействием. В этом случае оператор $A$ представляет собой число частиц, а $V$ - парное взаимодействие между ними.

Подобный метод введения бесконечно малых источников может быть применен к классической статистической механике для $N$ - частичной функции распределения $f_N(1,\dots,N)$. Если определить оператор проектирования таким образом, что

$$P f_N(1,\dots,N) = \prod_j f_1(j), \tag{4.24}$$

тогда уравнение движения для $f_N$ принимает вид

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} + iLf_N = -\epsilon(1-\mathcal{P})f_N = -\epsilon\left(f_N - \prod_j f_1(j)\right), \tag{4.25}$$

$$iLf_N = \{f_N, H\}.$$

Нетрудно видеть, что определение (4.24) удовлетворяет требованиям (2.1). Бесконечно малый источник в (4.25) имеет смысл положения граничного условия ослабления корреляции Н.Н. Боголюбова и приводит к его методу [17].

В квантовом случае уравнения (4.25) можно заменить на уравнения движения для корреляционных функций вида $Sp(\rho a_1^+ \dots a_n)$. Можно ввести оператор проектирования по соотношению

$$\mathcal{P}\, Sp(\rho a_1^+ \dots a_n) = \langle a_1^+ \dots a_n \rangle^{HF},$$

где $\langle \ldots \rangle^{HF}$ – сумма всех возможных спариваний операторов $a_1^+$, $\ldots, a_n$. Эти спаривания являются искомыми переменными, описывающими неравновесное состояние системы.

## Литература

1. Van Hove. L. Physica, 23, 441 (1957).
2. Swenson R.L. Journ.Math.Phys., 3, 1017(1962) ;4, 544 (1963).
3. I. Prigogine. Non equilibrium statistical mechanics. New-York-London, 1962.
4. I. Prigogine and P. Reisbois. Physica, 27, 629 (1961).
5. P. Resibois. Physica, 27, 541 (1961); 29, 72. (1963).
6. S. Nakajima. Progr.Theor.Phys., 20, 948 (1958).
7. E.W. Montroll. Fundamental Problems in Statistical Mechanics, North-Holland Publ.Comp. 1962, p.230-249 Lect. in Theor. Phys. (Boulder) 3, 221 (1960).
8. R.J Zwanzig. J. Chem.Phys., 33, 1338 (1960); Lect. in Theor. Phys. (Boulder), 3, 106 (1960 ).
9. R. Zwanzig. Physica, 30, 1109 (1964).
10. Д.Н. Зубарев, В.П. Калашников. ТМФ, 3, 126 ( 1970).
11. Д.Н. Зубарев. ТМФ, 3, 276 ( 1970).
12. Д.Н. Зубарев, В.П. Калашников. ТМФ, 5, 406 ( 1970).
13. G.G. Emch. Helv.Phys.Acta, 37, 532 (1964).
14. A Fulinski and W.J. Kramarczyk. Physica, 39, 575 (1968).
15. E.G.D. Cohen and T.H. Berlin. Physica, 26, 717 (1960).
16. Д.Н. Зубарев, В.П. Калашников. ТМФ, 1, 137 ( 1969).
17. Н.Н. Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике. Гостехиздат, М., 1946.

Рукопись поступила в издательский отдел
2 марта 1971 года.